



Ingénieur du Génie Sanitaire

Promotion : 2010 - 2011

**Evaluation des risques chroniques liés à
l'exposition aux polluants chimiques des primo-
intervenants lors de la collecte de pétrole brut
lourd déversé en mer avec ou sans l'utilisation
de dispersants**

Cédric ALO

Arnaud DALLONGEVILLE

Ayan MAHAMOUD YOUSOUF

Benjamin VIN

Remerciements

Nous tenons à remercier Monsieur Jean Ulrich MULLOT pour sa disponibilité tout au long de cette étude, pour ses conseils quant à la conduite à tenir pour mener à bien cette évaluation des risques, ainsi que pour les divers documents qu'il a pu nous fournir.

Nous remercions également Monsieur Philippe GLORENNEC pour avoir encadré ce projet d'évaluation des risques sanitaires.

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	1
RÉSUMÉ	4
LISTE DES SIGLES UTILISES.....	5
INTRODUCTION.....	7
I. LES RISQUES SANITAIRES LIES A L'EXPOSITION AU PETROLE BRUT.....	9
1) Contexte.....	9
1.1 Situation d'intervention et modalités d'exposition au pétrole brut « lourd ».....	9
1.2 Analyse et discussion sur des évaluations des risques déjà entreprises à ce jour	10
1.2.1 Naufrage de l'ERIKA	10
1.2.2 DeepWater Horizon.....	13
2) Evaluation des risques	14
2.1 Le pétrole brut	14
2.1.1 Composition des pétroles bruts « lourds »	14
2.1.2 Mise en évidence des substances d'intérêt sanitaire.....	19
2.2 Identification des dangers pour les substances traceurs de risque.....	20
2.2.1 Identification des dangers pour les COV	20
2.2.2 Identification des dangers pour les HAP.....	22
2.3 Mise en évidence des données toxicologiques (VTR) disponibles	27
2.3.1 Concernant les COV :	27
2.3.2 Concernant les HAP :	29
2.4 Evaluation des risques chroniques liés à l'exposition au pétrole brut.....	34
2.4.1 Caractérisation de l'exposition des primo-intervenants et évaluation des risques sanitaires liés à l'exposition aux COV.....	34
2.4.2 Caractérisation de l'exposition des primo-intervenants et évaluation des risques sanitaires liés à l'exposition aux HAP.....	41
3) Discussion et perspectives d'exploitation.....	53
3.1 Pertinence et les limites de l'étude.....	53
3.2 Réflexion sur les substances à mesurer en priorité en cas d'intervention sur des catastrophes pétrolières	54

II. RISQUES SANITAIRES LIES A L'UTILISATION DE DISPERSANTS	56
1) Contexte	56
1.1. Caractérisation d'un dispersant et principes d'utilisation	56
1.2. Situation d'intervention et modalités d'exposition aux dispersants.....	58
1.3. Discussions sur les évaluations des risques déjà entreprises à ce jour	60
2) Evaluation des risques	62
2.1. Composition chimique des dispersants	62
2.2. Mise en évidence des substances d'intérêt sanitaire	64
2.3. Identification des dangers pour les substances traceurs de risque.....	64
2.4. Mise en évidence des données toxicologiques (VTR) disponibles	67
2.5. Caractérisation de l'exposition des primo-intervenants.....	69
2.6. Evaluation des risques chroniques liés à l'exposition aux dispersants	71
3) Discussion et perspectives d'exploitation	74
3.1. Pertinence et limites de l'étude.....	74
3.2. Réflexion sur les substances à mesurer en priorité en cas d'intervention sur des catastrophes et métrologie	76
 CONCLUSION	 77
 BIBLIOGRAPHIE	 80
 LISTE DES ANNEXES	 83

Résumé

La présente étude s'intéresse à l'exposition chronique des primo-intervenants aux polluants chimiques au cours d'opérations de collecte de pétrole brut « lourd » suite à des déversements accidentels en mer, avec ou sans l'utilisation de dispersants. Le scénario envisagé prend en compte une exposition de 12h par jour, 8 jours par an et ceci durant 20 ans. L'évaluation des risques se base sur les quelques données d'exposition disponibles dans la littérature, à savoir les concentrations mesurées lors de la catastrophe de la plateforme pétrolière DeepWater et sur les données de concentrations des différents composés du pétrole brut de l'ERIKA et du PRESTIGE. L'évaluation des risques sanitaires considère séparément l'exposition au pétrole brut et aux dispersants et ne s'intéresse qu'aux expositions cutanées et par inhalation.

Concernant l'exposition au pétrole brut, l'évaluation des risques sanitaires a été réalisée pour les composés organiques volatils (COV) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) présentant tous deux une toxicité avérée. Cette dernière a mis en évidence des risques cancérigènes probables concernant l'exposition par inhalation et par voie cutanée pour les HAP et seulement pour la voie cutanée pour les COV.

Par ailleurs, il est souvent fait usage de dispersants afin de fragmenter les nappes de pétrole brut et d'améliorer leur biodégradation. En dépit d'informations partielles sur les composants de ces produits dispersants, certains d'entre eux apparaissent comme préoccupants d'un point de vue sanitaire : le 2-butoxy-éthanol (EGBE), le propylène glycol (PG) et les nonyphénols (NP). Dans le scénario envisagé, il n'a pas été mise en évidence de risque systémique pour des expositions à l'EGBE (inhalation et cutané) et au PG (inhalation). Cependant, des études complémentaires de toxicité notamment sur les effets de perturbation endocrinienne mériteraient d'être menées pour les NP, et les trop peu nombreuses valeurs d'exposition disponibles doivent mener à porter un regard critique sur ces résultats.

Liste des sigles utilisés

- **ANSES**: Agence National de Sécurité Sanitaire,
- **AFSSET**: Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail,
- **ATSDR**: Agency for Toxic Substances and Disease Registry,
- **BTEX** : Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylène,
- **CEDRE** : Centre de documentation, de recherche et d'expérimentations sur les pollutions accidentelles des eaux,
- **CDC**: Center for Disease Control,
- **COV**: Composés Organiques Volatils,
- **CSF**: Cancer Slope Factor,
- **EC 50**: Concentration efficace 50%,
- **EGBE**: Ethylène Glycol Monobutyl Ether,
- **ERI**: Excès de Risque Individuel,
- **ERU**: Excès de Risque Unitaire,
- **FURETOX** : Facilité de l'Usage des Ressources Toxicologiques,
- **INERIS** : Institut National de l'Environnement et des Risques,
- **LOAEL**: Lowest Observed Adverse Effect Level,
- **MRL**: Minimal Risk Level,
- **NIOSH**: National Institute for Occupational Safety and Health,
- **NP**: Nonylphénol,
- **NPE**: Nonylphénol éthoxylate,
- **NTP**: National Toxicologique Program,
- **OSHA**: Occupational Safety and Health Administration,
- **OEHHA**: Office of Environmental Health Hazard Assessment,
- **QD**: Quotient de Dangers,
- **RAIS**: The Risk Assessment Information System,
- **REL**: Reference Exposure Level,
- **RfD**: Reference Dose,

- **RIVM**: National Institute for Public Health and the Environment (Pays Bas),
- **TDI**: Tolerable Daily Intake,
- **TERA**: Toxicology Excellence for Risk Assessment,
- **US-EPA**: US Environmental Protection Agency,
- **VTR**: Valeur Toxicologique de Référence.

Introduction

Du naufrage du *Torrey Canyon* à la fin des années 60 à la catastrophe plus récente de la plate-forme pétrolière *DeepWater Horizon* en 2010, ces dernières décennies ont été le théâtre d'un nombre important de déversements accidentels de produits pétroliers en mer.

Ces accidents dramatiques au cours desquels des centaines de milliers de tonnes de pétrole brut peuvent se retrouver dispersées en mer¹, contribuent largement à affecter les écosystèmes marins et côtiers mais sont également susceptibles de présenter des risques pour la santé humaine. A ce jour, de nombreuses études se sont intéressées aux impacts de ces déversements pétroliers sur la faune et la flore. Néanmoins, seules quelques une d'entre elles ont porté leurs travaux sur les risques sanitaires encourus lors de ces événements tragiques. Des événements qui nécessitent pourtant, afin d'en limiter les impacts, des interventions humaines de grande ampleur, exposant inéluctablement, au regard de la nature de celles-ci, un nombre important de personnes à des substances chimiques toxiques

Le célèbre naufrage de l'ERIKA au large des côtes bretonnes en décembre 1999, a fait l'objet en France d'études approfondies de l'INERIS sur ces aspects sanitaires. Des études qui ont notamment permis d'évaluer les risques liés aux activités de nettoyage et de ramassage des résidus de produits pétroliers retrouvés sur les plages polluées suite au naufrage. Plus récemment, l'explosion de la plateforme pétrolière *DeepWater Horizon*, et la marée noire qui l'a succédée, ont également fait l'objet d'études intéressantes sur le sujet. De part son envergure², cette catastrophe a en effet nécessité l'intervention massive de secours pour tenter d'endiguer ce désastre écologique sans précédent. Les professionnels affectés aux travaux de collecte du pétrole brut déversé en mer et à l'utilisation de produits dispersants, se sont inévitablement retrouvés exposés à un grand nombre de substances et de produits toxiques au cours de ces interventions. Ces expositions ont mené l'institut national américain de santé et de sécurité au travail (NIOSH), à s'intéresser aux risques sanitaires encourus par les primo-intervenants lors de ces activités de secours. C'est dans ce contexte, que de nombreuses mesures de concentrations de substances chimiques dans l'air ont donc été réalisées. Celles-ci visaient à estimer l'exposition de ces primo-intervenants au cours de leurs interventions, et à les comparer aux valeurs limites d'exposition professionnelle établies. De ce fait, les expositions aiguës de ces intervenants ont, dans le cadre de cet événement, été relativement bien documentées, apportant des informations très intéressantes quant aux risques sanitaires y étant liés. Ces travaux n'ont néanmoins pas permis de déterminer les risques encourus suite à des expositions chroniques lors de la réponse à ce type d'accidents majeurs.

La présente étude a donc été menée afin d'améliorer les connaissances en matière d'évaluation des risques sanitaires lors de situations accidentelles de type déversement de produits pétroliers en mer.

¹ Près de 223 000 tonnes de pétrole ont été déversés lors du célèbre naufrage de l'*Amoco Cadiz* en 1978 au large des côtes bretonnes.

² Il est estimé que l'équivalent de 4,9 millions de barils a été répandu lors de la marée noire du *DeepWater Horizon* soit plus de 500 000 tonnes de pétrole.

A travers la synthèse des données bibliographiques disponibles, celle-ci a été réalisée afin de mettre en évidence les substances chimiques d'intérêt sanitaire exposant les primo-intervenants lors du ramassage et la collecte de pétrole brut lourd, et l'utilisation de dispersants. Un travail visant à évaluer les risques sanitaires liés à une exposition chronique à ces substances chimiques, et à discuter de la pertinence d'une telle évaluation au regard des données scientifiques actuellement disponibles. Les résultats obtenus à l'issue de ces évaluations ont permis de mener des réflexions quant aux polluants à mesurer prioritairement lors de ce type d'interventions. Des réflexions qui doivent permettre à terme d'avoir une connaissance plus fine des risques sanitaires encourus lors de ces situations accidentelles.

Au regard de la complexité de la problématique, le ramassage et la collecte de pétrole brut lourd, et l'utilisation de dispersants ont été considérés séparément dans le présent rapport et font l'objet de deux parties distinctes qui vous sont détaillées ci-après.

I. Les risques sanitaires liés à l'exposition au pétrole brut

1) Contexte

1.1 Situation d'intervention et modalités d'exposition au pétrole brut « lourd »

La présente étude s'intéresse aux actions d'urgence menées par les primo-intervenants lors d'accidents conduisant à un déversement de pétrole brut « lourd » en mer. Ce sont des situations d'intervention qui peuvent s'avérer difficiles, et l'urgence de la situation peut parfois être à l'origine du non port d'équipements de protection individuelle et donc d'une exposition accrue aux substances toxiques.

Les primo-intervenants interviennent directement sur le cargo en détresse ou sur d'autres bâtiments pour certaines opérations comme l'écumage ou la mise en place de bouées afin d'éviter que la nappe de pétrole ne se répande davantage.

A titre d'exemple, lors des actions menées dans le cadre de DeepWater, chaque navire était chargé d'une opération bien précise : de l'opération de forage à proximité de la source de pétrole brut à l'opération d'application de dispersants.

Il est à noter que dans le cadre de DeepWater, l'ensemble des primo-intervenants disposait d'équipements de protection individuels : casque, imperméable, gants, lunettes de protection. De plus, il était recommandé le port de masque à gaz type 3M 6000 (couvrant nez et bouche) ou d'un masque purificateur d'air équipé de cartouches type « Organic Vapor/Acid Gas/P100 ».

Les voies d'exposition retenues sont l'exposition par inhalation ainsi que par voie cutanée. Concernant l'inhalation, le pétrole lourd est composé de nombreux éléments chimiques organiques et inorganiques de toxicités variées. Les composés organiques de chaînes carbonées C5 à C8 sont considérés comme volatils alors que ceux de chaînes carbonées C9 à C16 sont semis volatils. On distingue principalement les composés aliphatiques (acycliques) des aromatiques (cycliques). On caractérise deux types de composés : les COV (composés organiques volatils) et les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques).

La volatilité dépendant de la masse moléculaire, les primo-intervenants sont donc principalement exposés aux composés de faible poids moléculaire. Ceux-ci se volatilisent rapidement au dessus de la nappe de pétrole et peuvent alors être inhalés.

Pour la voie cutanée, l'exposition est liée majoritairement aux projections de pétrole lors d'opérations diverses et en particulier sur le visage qui apparait comme la partie du corps la plus exposée. D'autres possibilités sont envisageables comme le non port exceptionnel de gant ou certains gestes réflexes conduisant au contact de surfaces souillées par du pétrole avec la peau.

1.2 Analyse et discussion sur des évaluations des risques déjà entreprises à ce jour

Les recherches bibliographiques ont conduit à la mise en évidence de deux études menées dans le cadre de déversement de pétrole brut et dans lesquelles ont été réalisées des évaluations de risques sanitaires.

1.2.1 Naufrage de l'ERIKA

La première concerne l'incident de l'ERIKA ayant eu lieu en décembre 1999 à l'origine du déversement de 37 000 tonnes de fuel lourd au large de la Bretagne. L'INERIS s'est intéressé à l'évaluation des risques sanitaires des populations exposées aux résidus de pétrole sur les côtes bretonnes. Parmi elle : les travailleurs et volontaires ayant participé au nettoyage des plages ou des oiseaux souillés, mais aussi les populations fréquentant ultérieurement les plages et ainsi exposées au risque résiduel.

En ce qui concerne les travailleurs et volontaires exposés au pétrole brut lors du ramassage ou du nettoyage des oiseaux, l'INERIS s'est penché sur les voies d'exposition pulmonaire et cutanée dans le cas d'une exposition chronique. Les risques systémiques pour une exposition aiguës n'ont pas été étudiés.

- Evaluation des risques liés à l'inhalation

Pour la partie inhalation, une évaluation du risque chronique a été réalisée pour les COV et HAP. Elle comprend une analyse de la toxicité des produits ainsi que divers scénarios adaptés aux composées.

Pour les COV, l'étude a été réalisée à partir des analyses d'échantillons prélevés sur les plages par l'INERIS le 15/02/2000. Un protocole expérimental a permis de déterminer à la fois les facteurs d'émission et les concentrations de quelques COV dans les vapeurs issus des échantillons de pétrole. Les concentrations ont ainsi été mesurées dans l'air des sacs renfermant les échantillons. Les COV considérés étaient : les BTEX c'est-à-dire le Benzène, le Toluène, l'Éthylbenzène et Xylènes (isomère -m, -o et -p), le Styrène et les Triméthylbenzène (1,2,3 ; 1,2,4 et 1,3,5). Le 1,3 butadiène a été observé mais sa concentration n'a pas pu être déterminée avec les méthodes d'analyse utilisées. Les scénarios ont ensuite été établis en prenant en compte ces concentrations mesurées (en sacs). Ces données sont discutables car elles ne reflètent aucunement l'exposition des travailleurs en plein air. Les scénarios établis par l'INERIS en exploitant ces concentrations sont donc très maximisants. L'évaluation des risques systémiques et cancérogènes a aboutit à un risque négligeable pour cette voie d'exposition.

En ce qui concerne la présente étude des risques sanitaires liés à l'exposition aux COV par inhalation, les données bibliographiques concernant le rapport ERIKA de l'INERIS ne sont pas réellement exploitables. En effet, les COV sont volatils et par conséquent la majeure partie s'est dispersée dans l'air entre le moment de la dispersion et la date de l'échantillonnage environ 2 mois après. Cependant, l'analyse de la toxicité des COV ainsi que la majorité des VTR sont adaptables à la présente étude. Cependant certaines VTR ont été mis à jour depuis l'incident de l'ERIKA et de nouvelles ont été publiées.

Pour les HAP, des mesures ont été effectuées sur site pour évaluer l'exposition pendant certaines phases identifiées comme sensibles du point de vue des expositions chimiques. Pour compléter ces mesures, un protocole expérimental similaire à celui présenté précédemment pour les COV a également été mis en place, permettant la détermination des facteurs d'émission surfacique et massique des échantillons de pétrole analysés pour les HAP.

En ce qui concerne les mesures effectuées sur les zones de dépollutions, il a été constaté que les HAP méthylés étaient majoritaires par rapport aux HAP non substitués. Pour les HAP classés comme prioritaires par l'US-EPA, les composés les plus abondamment retrouvés dans l'air étaient les composés les plus légers (2 à 4 cycles aromatiques). Les HAP lourds de 5 cycles aromatiques ou plus étaient minoritaires voire non détectables.

En ce qui concerne les analyses expérimentales effectuées en laboratoire, seuls 5 HAP faisant partie de la liste prioritaire de l'US-EPA ont été détectés, à savoir, le naphthalène, l'acénaphthylène, le fluorène, le phénanthrène, et l'anthracène. Il s'agit en fait, selon l'INERIS, des HAP les plus volatils. Les autres HAP, du fait de leur forte masse moléculaire et de leur faible volatilité, n'ont pas été volatilisés à partir de la surface des échantillons. Ces analyses ont également montrées la présence non négligeable de HAP méthylés ainsi que de biphényles et de thiophènes.

L'évaluation des risques liés aux expositions par inhalation aux HAP pour les travailleurs et bénévoles affectés aux nettoyages des côtes a donné lieu aux résultats suivants. Les effets systémiques comprenant les effets internes, ainsi que les effets respiratoires liés au naphthalène étaient négligeables. Pour les effets cancérogènes, hormis pour le scénario virtuel d'utilisation de jet d'eau pressurisé de type Karcher, les risques liés aux expositions par inhalation étaient négligeables pour tous les autres scénarios considérés.

En ce qui concerne la présente étude relative aux risques sanitaires liés à l'exposition aux HAP par inhalation, les éléments présents dans les rapports de l'INERIS fournissent une base de travail mais ne sont pas réellement exploitables en tant que tels. En effet, au même titre que pour les COV, il apparaît inadapté d'utiliser les mesures de concentrations qui ont servi à l'INERIS dans le cadre de leur étude, au regard du fait que ces concentrations concernent le pétrole retrouvé sur les côtes après le naufrage. On peut considérer qu'une partie des HAP s'est volatilisée dans l'air entre le moment de la dispersion et la date de l'échantillonnage environ 2 mois après, et donc que les concentrations mesurées ne sont pas représentatives de celles dont nous avons besoin dans le cadre de notre étude c'est-à-dire sur des interventions en mer juste après déversement du pétrole. La démarche d'évaluation du risque, l'analyse de la toxicité des HAP ainsi que la majorité des VTR sont néanmoins adaptables à la présente étude. Il est à noter cependant que certaines VTR ont été mis à jour depuis l'incident de l'ERIKA et que de nouvelles ont été publiées.

- Evaluation des risques liés à l'exposition par voie cutanée

Le rapport ERIKA ne s'intéresse pas à l'exposition cutanée pour les COV considérant ceux-ci trop volatils. La voie cutanée a seulement été étudiée pour les HAP mais le risque n'a pu être quantifié.

Il a été adopté un raisonnement à partir des facteurs d'équivalent toxiques pour l'ensemble des HAP mesurés dans les échantillons. Les données ont alors été converties en équivalent benzo(a)pyrène. La dose reçue a ensuite été évaluée par l'intermédiaire d'une simulation de type Monte Carlo compte tenue des nombreuses incertitudes liées à l'exposition.

A l'heure actuelle, il existe une VTR pour l'exposition cutanée au benzo(a)pyrène. En adoptant, un raisonnement semblable à celui de l'INERIS, il est possible de quantifier le risque lié à l'exposition par voie cutanée pour les HAP.

L'INERIS a également évalué les risques cancérogènes liés à la dose interne de HAP suite à une exposition par contact cutané. La même approche que celle citée précédemment utilisant les facteurs d'équivalent toxique a été menée pour l'évaluation des risques. La dose reçue a également été évaluée par l'intermédiaire d'une simulation de type Monte Carlo compte tenue des nombreuses incertitudes liées à l'exposition. Les résultats de cette évaluation ont permis de conclure à des risques négligeables pour les scénarios d'exposition considérés. Cette même approche a été menée dans le cadre de la présente étude.

1.2.2 DeepWater Horizon

La seconde étude concerne l'incident de la plateforme pétrolière DeepWater Horizon dans le Golfe du Mexique. Cette dernière a explosé le 20 avril 2010 conduisant à un déversement continu de pétrole brut durant plusieurs mois. Le NIOSH (National Institut for Occupational Safety and Health) a mené une série de mesures visant à vérifier que les expositions des différents intervenants étaient inférieures aux VLEP (Valeur Limite d'Exposition Professionnelle). Ces mesures ont été réalisées durant le mois de juin 2010 sur différents navires effectuant divers types de missions. Parmi elles : les opérations de forage au niveau de la plateforme, la mise en place de bouées (« Booming operations »), les opérations d'écumage du pétrole (« Skimming operations »), l'application de dispersants et les interventions consistant à brûler une partie de la nappe de pétrole (« In situ burning operations »). Des échantillons ont ainsi été prélevés aux endroits où travaillaient les différents occupants du navire. Ces derniers sont par conséquent représentatifs de l'exposition de l'ensemble des occupants du bateau. Pour certaines missions, les échantillons ont été classés par type de travailleurs selon leur position (à l'intérieur ou à l'extérieur) sur le navire.

Concernant l'échantillonnage, celui-ci a été réalisé en prélevant sur une durée déterminée un volume d'air sensé représenter l'exposition du travailleur. L'air a ensuite été stocké dans des réservoirs avant d'être analysé. Les concentrations des principaux COV présentant des risques toxicologiques ont été mesurées ainsi que la concentration du Naphtalène qui constitue un bon traceur de l'exposition aux HAP par inhalation. En effet, il s'agit du HAP ayant la plus faible masse moléculaire et qui, par conséquent, se volatilise en premier.

Dans la suite de cette étude, nous utiliserons les données de concentrations mesurées par le NIOSH qui sont les seules données disponibles sur l'exposition aux vapeurs issues du déversement de pétrole brut. Compte tenu du protocole expérimental, les concentrations sont tout à fait représentatives de l'exposition des travailleurs et permettront d'établir un scénario réaliste quant à l'exposition des primo-intervenants au pétrole brut.

Par ailleurs, le NIOSH ne s'est focalisé que sur les valeurs limites d'exposition professionnelles et il s'avère que les concentrations mesurées sont nettement inférieures à ces valeurs. Aucun travail n'a été réalisé sur les risques systémiques et cancérogènes liés à ces expositions et qui constituent l'objet de la présente étude.

2) Evaluation des risques

2.1 Le pétrole brut

2.1.1 Composition des pétroles bruts « lourds »

Le pétrole brut dont la composition initiale dépend avant tout de son gisement d'origine, est composé de pentanes ainsi que d'hydrocarbures plus lourds correspondant à des chaînes composées de plus de cinq atomes de carbone. Il peut également contenir des éléments tels que de l'eau, du gaz naturel, du soufre ou d'autres minéraux. **Le pétrole lourd** qui constitue l'un des principaux hydrocarbures dont les sables pétrolifères sont composés, correspond à un pétrole brut dont la densité API (système de classification de l'American Petroleum Institute) oscille entre 10° et 22,3° (soit de 920 à 1 000 kilogrammes par mètre cube). Il est riche en composés de type résines, asphaltènes, et hydrocarbures polycycliques saturés et aromatiques lourds.

A ce jour, de nombreux travaux se sont intéressés aux caractéristiques physico-chimiques des pétroles bruts dits « lourds ». Il semblait particulièrement intéressant, dans le cadre de la présente étude, de se pencher sur ceux qui ont fait suite aux naufrages des pétroliers de l'ERIKA et du PRESTIGE. Ces catastrophes ont en effet donné lieu à plusieurs publications relatives aux compositions chimiques des fuels lourds présents dans les cargaisons des deux pétroliers au cours de leur naufrage.

Il existe deux études françaises qui sont sources d'informations très intéressantes sur le sujet. Le CEDRE a en effet publié en 2001, un document complet intitulé « The oil spill : Laboratory studies conducted to assist responders », qui fournit une caractérisation exhaustive de la composition chimique du pétrole lourd transporté par l'ERIKA et déversé en mer au cours de son naufrage. Dans la lignée de cette étude, l'Institut Français du Pétrole³ a publié en 2004, suite aux requêtes formulées par l'AFSSA et le Ministère français de l'environnement, les résultats de ses travaux sur les pétroles de l'ERIKA et du PRESTIGE dans une publication intitulée « Analytical characterization and comparison of Prestige and ERIKA's fuel oil n°6 ».

Ces travaux ont dans les deux cas mis en évidence à travers les analyses physico-chimiques des pétroles analysés, que les deux pétroliers transportaient conformément à ce qui était attendu des pétroles lourds dont les caractéristiques répondaient aux exigences fixées pour les fuels de catégorie n°6 conformément aux normes internationales (comprendre fuel n°2 selon la réglementation française en vigueur). L'étude de l'IFP rappelle qu'un fioul lourd, est généralement la fraction lourde d'un pétrole brut mélangé avec une coupe plus légère, en vue d'atteindre les caractéristiques physico-chimiques répondant aux exigences réglementaires fixées pour les pétroles de type fuel N°6.

On apprend par l'intermédiaire de l'étude du CEDRE, que le pétrole de l'ERIKA était composé à 88,2 % de carbone, 10,4 % d'hydrogène, 0,4 % de nitrogène, 1,6 % d'oxygène, et 2,5 % de soufre. Celui présentait des concentrations respectives en nickel et vanadium de 89 et 39 mg/kg. Ces

³ Fafet A, Da Silva M. and Haeseler F., 2004, Analytical characterization and comparison of Prestige and 's fuel oil n°6, submitted to Interspill 2004.

indications n'ont pas été détaillées dans l'étude de l'IFP que ce soit pour le pétrole de l'ERIKA ou celui du PRESTIGE.

Pour les deux pétroliers, le fractionnement du fuel par chromatographie liquide a permis de quantifier la composition en résines, asphaltènes, hydrocarbures saturés et hydrocarbures aromatiques. Les résultats de cette séparation présentés dans le tableau suivant a permis de mettre en avant une prédominance des hydrocarbures aromatiques dans les produits pétroliers analysés. On rappellera que ces molécules demeurent les constituants majeurs des pétroles bruts puisqu'ils représentent entre 25 et 40 % du poids de ces pétroles⁴.

Tableau 1 : Composition en asphaltènes, hydrocarbures saturés et hydrocarbures aromatiques du pétrole lourd de l'Erika et du Prestige

	Concentration (%)			
	Hydrocarbures saturés	Hydrocarbures aromatiques	Résines	Asphaltènes
Erika	22,2	55,6	15,7	6,6
Prestige	23,0	54,0	12,5	10,5

Les analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les fuels de l'ERIKA et du PRESTIGE ont permis de quantifier l'ensemble des HAP de ces produits pétroliers. Ces analyses ont révélé que les 16 HAP habituellement recherchés dans les études environnementales car considérés comme prioritaires au regard de leur toxicité par l'US-EPA, ne représentaient dans les deux cas, qu'une part infime des fuels analysés à savoir 0,2 à 0,3 % de la composition des pétroles analysés, contre plus de 50 % pour l'ensemble des autres hydrocarbures aromatiques polycycliques.

Parmi ces 16 HAP, le naphthalène et le phénanthrène apparaissaient comme les composés majoritaires et la somme des 14 HAP restant ne représentait environ qu'1 g/kg du fuel analysé pour le PRESTIGE et 1,5 g/kg pour l'ERIKA.

⁴ Wang et al. Oil Spill Identification. Journal of Chromatography a. 843:369-411.

Les résultats de l'IFP pour l'analyse des HAP sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Concentrations des hydrocarbures aromatiques polycycliques des cargaisons de l'ERIKA et du PRESTIGE

Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Concentration (mg/kg)	
	<i>Prestige</i>	<i>Erika</i>
Naphtalène	519	841
Acénaphthylène*	n.d.	n.d.
Acénaphthène	66	134
Fluorène	82	141
Phénanthrène	438	629
Anthracène	56	71
Fluoranthène	293	328
Pyrène	18	96
Benzo(a)anthracène	22	18
Chrysène	6	335
Benzo(b)fluoranthène	115	2
Benzo(k)fluoranthène	3	34
Benzo(a)pyrène	62	172
Dibenzo(a,h)anthracène	4	<1
Benzo(g,h,i)perylène	13	52
Indeno(c,d)pyrène	217	246
Somme des 16 HAP prioritaires de l'US EPA	1 914	2 987

* : l'acénaphthylène n'est pas détecté par détection fluorimétrique.

Les analyses présentées dans le tableau suivant concernent la quantification des HAP pour un échantillon prélevé à la raffinerie de Donges (qui a fourni le pétrole de la cargaison de l'ERIKA) analysé par l'IFP, et un échantillon du pétrole de l'ERIKA analysé par la société TOTAL FINA. L'analyse du tableau permet de constater que ces résultats sont proches des données présentés précédemment pour les cargaisons des deux navires.

Tableau 3 : Concentrations des hydrocarbures aromatiques polycycliques des pétroles de la raffinerie des Donges et de l'ERIKA

Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Concentration (mg/kg)	
	<i>Raffinerie des donges</i>	<i>Total Fina ERIKA</i>
Naphtalène	473	534
Acénaphthylène*	n.d	1
Acénaphthène	n.d	126
Fluorène	n.d	141
Phénanthrène	520	535
Anthracène	89	94
Fluoranthène	344	49
Pyrène	124	279
Benzo(a)anthracène	26	298
Chrysène	406	508
Benzo(b)fluoranthène	<2	39
Benzo(k)fluoranthène	48	19
Benzo(a)pyrène	273	153
Dibenzo(a,h)anthracène	<1	21
Benzo(g,h,i)perylène	65	42
Indeno(c,d)pyrène	379	11
Somme des 16 HAP prioritaires de l'US EPA	2747	2850

n.d : non détecté par la méthode d'analyse

Les fractions légères des pétroles de l'ERIKA et du PRESTIGE ont également été analysées par l'IFP. Ainsi, les recherches de composés de type BTEX (benzène, toluène, éthybenzène, xylène) ont permis de mettre en évidence des hydrocarbures volatils dans les deux pétroles lourds analysés. L'IFP explique la présence de tels composés, par l'ajout de fractions légères dans ces produits pétroliers afin d'en fluidiser les fractions lourdes.

Les concentrations mesurées pour les composés de type BTEX étaient relativement proches entre les deux pétroles et sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau 4 : Concentrations en BTEX des cargaisons de l'ERIKA et du PRESTIGE

Composé	Concentration (mg/kg)	
	<i>Prestige</i>	<i>Erika</i>
Benzène	≤12	≤29
Toluène	41	60
Ethyl Benzène	38	39
Meta/Para Xylène	129	153
Ortho Xylène	79	77
Total des BTEX	298	358

Concernant les métaux, il a été discuté précédemment que le CEDRE dans sa publication de 2001, indiquait des concentrations respectives en nickel et vanadium dans le fuel de l'ERIKA de 89 et 39 mg/kg. Les études de l'IFP pour le pétrole de l'ERIKA et celui du PRESTIGE n'apportent pas d'informations sur les concentrations en métaux. Néanmoins la lecture des rapports de l'INERIS suite au naufrage de l'ERIKA sur le pétrole ayant atteint les côtes nous a permis de recueillir des informations intéressantes sur ces concentrations en métaux. Les analyses de l'INERIS sont présentées dans le tableau suivant. Il est cependant important de noter que ces analyses ne peuvent en aucun cas refléter parfaitement les concentrations en métaux d'un pétrole brut déversé en mer. Pour connaître ces concentrations, il aurait été nécessaire de s'intéresser aux éventuels phénomènes physico-chimiques qui ont pu contribuer à la dégradation de ces métaux entre le déversement du pétrole en mer et son ramassage sur les côtes.

Tableau 5 : Concentrations en métaux du pétrole de l'ERIKA récupéré sur les côtes suite au naufrage

Elément	Concentration en mg/kg ou ppm
Al	570
V	40
Ni	20
Sn	<10
Mo	<10
Sb	<10
Zn	<5
Pb	<10
Co	<5
Ba	<5
Mn	10
Fe	320
Cr	<5
Ti	20
Cu	<5
Cd	<5

Enfin, il est à noter qu'il existe un rapport du Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group (TPHCWG) qui présente les différents constituants du pétrole brut ainsi que leur fraction massique. Les données de ce rapport ont été utilisées pour évaluer les concentrations d'autres composés de type COV qui n'ont pas été présentés précédemment car non considérés dans les rapports de l'ERIKA, du PRESTIGE ou de DeepWater. Ces composés présents dans le pétrole brut sont de faibles poids moléculaires et sont donc susceptibles d'être présents en concentrations importantes dans l'air dans les premières heures suivant le déversement du pétrole brut. De surcroît ils présentent des risques sanitaires, il semble donc important de ne pas les négliger. Ces différentes substances assortis de leurs fractions massiques dans les pétroles bruts vous sont présentés en annexe 2.

2.1.2 Mise en évidence des substances d'intérêt sanitaire

Le choix des HAP dans la présente étude résulte de leur présence en quantité non négligeable dans le fuel, et de leurs effets toxiques connus, principalement cancérigènes. L'évaluation des risques qui suit s'intéresse aux 16 HAP sélectionnés par l'US-EPA en raison de leur toxicité.

Les COV ont ici été retenus en raison de leur concentration importante dans les pétroles bruts et de leur faible poids moléculaire comparés aux HAP qui les rend hautement volatils et exposent inéluctablement les primo-intervenants par inhalation. De surcroît, il est important de souligner la toxicité avérée de ces composés volatils et notamment des composés BTEX.

Le choix d'autres molécules, tels les thiophènes, a été envisagé, mais les données disponibles sont insuffisantes pour pouvoir conduire une évaluation des risques pertinente. Les métaux n'ont quant à eux pas été pris en considération dans l'évaluation des risques systémique et cancérigène. En effet un risque lié à l'exposition par voie pulmonaire et par voie cutanée a été jugée peu probable au regard des concentrations en notre possession mesurées sur le pétrole brut récupéré sur les côtes suite au naufrage de l'ERIKA. Néanmoins aucune mesure de concentration dans l'air pour ces métaux permettant de corroborer ce choix n'a été détaillée dans la littérature scientifique.

2.2 Identification des dangers pour les substances traceurs de risque

Le pétrole lourd est composé de nombreuses substances chimiques. Pour la majorité d'entre elles, aucune étude de toxicité n'a été menée. Le volume 4 du rapport TPHCWG recommande d'étudier la toxicité suivant les différentes chaînes carbonées présentes en assimilant l'ensemble des composants ayant la même chaîne carbonée à un seul composé présentant une VTR. Cette méthode aboutit à un scénario relativement maximisant dans la mesure où la toxicité de ces composants assimilés à un composé toxique n'est pas avérée. Par ailleurs, cette méthode date de 1997 et n'a nullement été employée dans le cadre de l'ERIKA (1999) ou de DeepWater (2010).

2.2.1 Identification des dangers pour les COV

Les COV (Composés Organiques Volatils) sont formés d'une chaîne carbonée et d'atomes d'hydrogènes, leur faible masse molaire leur confère une volatilité importante. Pour ces composés, seront prises en compte uniquement les substances présentant une toxicité avérée.

Les toxicités ont été recherchées pour des expositions subchroniques ou à défaut pour des expositions chroniques.

Le COV de plus faible poids moléculaire et présentant une toxicité avérée est le 1,3 butadiène. Selon l'Union Européenne, il est cancérigène pour l'Homme (JOCE 2001). Il serait à l'origine de leucémie. Cependant, selon l'INERIS, la demi-vie du 1,3 butadiène dans l'air est relativement courte de l'ordre de quelques heures, ce qui rend les mesures difficiles à réaliser. Ainsi aucune donnée sur les concentrations en 1,3 butadiène n'est disponible et l'étude ne prendra pas en compte l'analyse des risques sanitaires liés à l'exposition au 1,3 butadiène. En effet, cette exposition est négligeable du fait de la faible durée de vie du composé.

La décomposition du 1,3 butadiène conduit à la formation d'Acroléine, irritant pour les voies respiratoires. Cependant l'Acroléine est principalement issue de la combustion et c'est pour cela qu'elle ne sera pas prise en compte dans la suite de l'étude.

Le n-Hexane présente une toxicité par inhalation et est présent dans le pétrole brut (API 1993). Selon l'ATSDR, le n-hexane serait à l'origine d'effets neurotoxiques tels qu'une neuropathie périphérique.

Le cyclohexane est à l'origine, selon l'USEPA d'une toxicité pour le système respiratoire.

Les BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylène) sont reconnus pour leur toxicité. Le Benzène s'avère être le plus toxique et présente des effets systémiques et cancérigènes. Quant aux effets systémiques, ils sont de natures immunologiques avec une diminution du nombre de lymphocytes. Le benzène est classé comme substance cancérigène et est à l'origine de leucémies.

Le Toluène quant à lui n'est pas classé comme substance cancérigène et présente simplement des effets à seuil. Selon l'INERIS, son inhalation conduit à une atteinte du système nerveux central. Une exposition à une concentration élevée peut causer des problèmes neurologiques sévères tels qu'un dysfonctionnement cérébral.

L'Éthylbenzène présente lui aussi des effets à seuil. Les organes cibles seraient le foie et les reins ainsi que le système hématologique mais aucune étude sur l'Homme ne permet de valider cette hypothèse (INERIS-US EPA). Par ailleurs, les effets sans seuils sont discutables. En effet, l'US EPA classe l'ÉthylBenzène comme substance inclassable alors que le CIRC le classe dans la catégorie 2B (potentiellement cancérigène). L'OEHHA a ainsi établi un ERU₀ pour l'ÉthylBenzène quant à des cancers du foie ou des reins.

Le Xylène existent sous trois formes différentes : les isomères -m, -o et -p. Selon l'INERIS, leur toxicité sont semblables et les effets à seuil se manifestent, pour une exposition chronique, par des troubles respiratoires, hépatiques et du système nerveux central.

Le Styrène présente une toxicité pour le système nerveux central et peut provoquer une irritation du système respiratoire (effet à seuil pour une exposition chronique) selon l'INERIS.

Aucune donnée n'est disponible quant à la toxicité des autres COV tels que les isomères du triméthylbenzène ou les COV mentionnés dans le volume 3 du rapport TPHCWG.

Enfin il est à noter que le formaldéhyde est un COV qui présente des risques pour le système respiratoire avec un ERL subchronique par inhalation de 0,03 ppm (ATSDR 1999). Cependant, il n'existe que peu de données sur ses mesures de concentration dans l'air dans les rapports du NIOSH sur DeepWater. De surcroît, ces données ne sont pas représentatives de la situation considérée dans la présente étude et c'est pourquoi nous avons écarté ce composé de l'évaluation des risques.

Les données sont synthétisées dans le tableau suivant :

Tableau 6 : Synthèse des effets des COV d'intérêt sanitaire

Composé	Effet(s) à seuil	Effet(s) sans seuil
1,3 Butadiène	ND	Leucémie
n-Hexane	Neurotoxicité	ND
Cyclohexane	Irritation du système respiratoire	ND
Benzène	Toxicité immunologie, Diminution du nombre de lymphocyte	Leucémie
Toluène	Atteinte du SNC	ND
Éthylbenzène	Néphrotoxicité, hépatotoxicité	Cancer foie, reins
Xylène	Atteinte du SNC Troubles respiratoires, hépatiques	ND
Styrène	Atteinte du SNC Troubles du système respiratoire	ND

2.2.2 Identification des dangers pour les HAP

Les HAP forment un groupe de substances chimiques composées de deux ou plusieurs noyaux aromatiques formés de carbone et d'hydrogène. Ils sont en général présents dans l'environnement sous forme de mélanges. Le nombre théorique de HAP susceptibles d'être rencontrés est supérieur à 1 000 mais seize d'entre eux sont couramment recherchés car considérés comme prioritaires au regard de leur toxicité par l'US-EPA.

- Propriétés physico-chimiques

De manière générale, la plupart des HAP sont peu volatils et très peu solubles dans l'eau. La volatilité, qui nous intéresse particulièrement dans le cadre de cette étude, est très différente suivant les HAP. A partir du naphthalène, la tension de vapeur saturante et la volatilité décroît rapidement à mesure que le nombre de cycles et la masse molaire moléculaire augmentent (voir tableau suivant).

Tableau 7 : Pressions de vapeur saturantes et masses molaires des principaux HAP

Substances	Cycles	Pression de vapeur saturante	Masse molaire (g/mol)
Naphtalène	2	1,05E+01	128,16
Acénaphthène	3	3,56E-01	154,2
Acénaphthylène		8,90E-01	152,19
Anthracène		8,00E-02	178,22
Phénanthrène		1,60E-02	178,23
Fluorène		9,00E-02	166,21
Fluoranthène	4	1,20E-03	202,25
Pyrène		6,00E-04	202,25
Benzo(a)anthracène		2,80E-05	228,28
Chrysène		8,40E-05	228,28
Benzo(b)fluoranthène	5	6,70E-05	252,32
Benzo(k)fluoranthène		1,30E-07	252,3
Benzo(a)pyrène		7,30E-07	252,31
Dibenzo(a,h)anthracène		1,30E-07	278,35
Benzo(g,h,i)perylene	6	1,40E-08	276,33
Indeno(c,d)pyrène		1,30E-08	276,34

Selon la norme NF X 31-251, une substance chimique est considérée comme volatile si sa pression de vapeur saturante est supérieure à 0,0133 Pa.

Au regard des données du précédent tableau et de la norme NF X 31-251, ne peuvent alors être considérés comme volatils que les six HAP de la liste de l'US-EPA suivants, à savoir, le naphthalène, l'acénaphthène, l'acénaphthylène, l'anthracène, le phénanthrène et le fluorène.

La volatilité des HAP permet d'expliquer les résultats des analyses expérimentales effectuées par l'INERIS sur les échantillons de pétrole brut prélevés sur les plages suite au naufrage de l'ERIKA

(cf. Partie I 1.2). En effet, lors de la caractérisation des émissions de HAP sur ces échantillons, seuls cinq HAP faisant partie de la liste prioritaire de l'US-EPA avaient été détectés au cours des analyses, à savoir, le naphthalène, l'acénaphthylène, le fluorène, le phénanthrène, et l'anthracène. On notera que ces cinq substances font bien partie des six HAP qui peuvent être considérés comme volatils au regard des éléments cités précédemment. Ici seul l'acénaphthène faisant partie de ce groupe de six substances n'avait pas été détecté au cours des analyses. Une absence qui peut être expliquée d'une part, par sa présence en faible quantité par rapport aux cinq autres HAP dans le pétrole brut analysé, et d'autre part, par sa pression de vapeur saturante élevée. Sa volatilisation complète a donc pu avoir lieu plus précocement par rapport aux cinq autres HAP considérés comme volatils et en amont des prélèvements effectués sur la plage.

En ce qui concerne les mesures d'air réalisées dans le cadre des interventions sur la catastrophe DeepWater notamment les opérations de mise en place de bouées, d'écumage du pétrole et d'application de dispersants, interventions qui nous intéressent plus particulièrement ici ; nous avons précédemment mis en avant le fait que seules des données relatives au naphthalène n'étaient alors disponibles pour les concentrations en HAP (cf. Partie I 1.2).

Cela peut s'expliquer par le simple fait qu'au cours de ces interventions, qui rappelons le, ont eu lieu directement après le déversement de pétrole brut en mer, seul le naphthalène (HAP le plus volatil), n'a eu le temps de se volatiliser et a donc pu être détecté.

Cette volatilisation rapide fait de ce composé, la principale substance de type HAP à prendre en considération dans ce type d'intervention pour l'évaluation des risques aigus et chroniques.

- Toxicologie animale

Les toxicités ont été recherchées pour des expositions chroniques. Actuellement, les effets toxicologiques de tous les HAP sont imparfaitement connus. Toutefois, les données expérimentales disponibles chez l'animal ont montré que certains HAP pouvaient induire spécifiquement de nombreux effets sur la santé, des effets systémiques (hépatiques, hématologiques, immunologiques et développement d'athéroscléroses), et/ou des effets sur la reproduction ainsi que des effets génotoxiques et cancérogènes.

Toxicité systémique

L'US EPA retient comme effet critique par voie orale, à des doses de l'ordre de 100 mg/kg en exposition chronique, une nécrose cellulaire pour le naphthalène, l'acénaphthène, l'anthracène, le fluoranthène et le fluorène. Une seule concentration de référence pour une exposition par voie pulmonaire a été fixée (à $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le naphthalène).

Les effets cutanés ont été largement étudiés. Les HAP faiblement ou non cancérogènes comme le pérylène, le benzo(e)pyrène, le phénanthrène, le pyrène, l'anthracène, l'acénaphthène, le fluorène et le fluoranthène étaient inactifs, alors que les HAP cancérogènes comme le benzo(a)anthracène, le dibenzo(a,h)anthracène et le benzo(a)pyrène provoquent une hyperkératose.

Les vapeurs d'anthracène et de naphthalène peuvent causer une légère irritation oculaire. Le benzo(a)pyrène provoque une hypersensibilité de contact chez des cobayes et des souris.

L'anthracène, le phénanthrène et le benzo(a)pyrène sont phototoxiques pour la peau des mammifères ou les cultures cellulaires in vitro lorsqu'on les applique sous rayonnement ultraviolet.

D'une façon générale, on considère que les HAP ont un effet immunodépresseur. Après administration de benzo(a)pyrène à des souris, on a observé une forte immunodépression dans la descendance de ces animaux pendant une période pouvant atteindre 18 mois. On a également constaté un accroissement de la régénération du tissu hépatique et une augmentation du poids du foie.

Toxicité pour la reproduction

Le benzo(a)anthracène, le benzo(a)pyrène, le dibenzo(a,h)anthracène et le naphthalène se sont révélés embryotoxiques chez la souris et le benzo(a)pyrène a également des effets tératogènes ainsi que des sur la reproduction. Chez le lapin et la souris, il a une activité transplacentaire qui se traduit par des adénomes pulmonaires et des papillomes cutanés dans la descendance des animaux traités. On a également observé une diminution de la fécondité et la destruction des ovocytes.

Génotoxicité

De nombreuses études ont été menées pour évaluer la génotoxicité des HAP et sur leur aptitude à provoquer une transformation cellulaire. Les HAP pour lesquels les résultats sont toujours négatifs sont l'anthracène, le fluorène et le naphthalène. Dans le cas du phénanthrène et du pyrène, l'irrégularité des résultats ne permet pas de se prononcer avec certitude sur leur génotoxicité. L'IPCS classe 26 HAP sur 33 comme cancérigènes ou soupçonnés de l'être. Le mieux connu est le benzo(a)pyrène qui a été étudié par toutes les méthodes existantes sur sept espèces. De nombreux HAP sont cancérigènes pour l'animal et pourraient également l'être pour l'homme. Ces composés font apparaître des tumeurs non seulement au point de contact, mais aussi à distance de ce point. Le pouvoir cancérigène peut varier avec la voie d'administration.

- Effets sur l'homme

Les toxicités ont été recherchées pour des expositions chroniques.

Effets systémiques et toxicité cutanée

Très peu d'effets systémiques ont été décrits pour les HAP en exposition chronique. Pour ce qui est de la toxicité cutanée, l'effet sur la peau des différents HAP est variable. Au même titre que pour les animaux, les HAP faiblement ou non cancérigènes sont généralement inactifs sur la peau (pérylène, benzo(a)pyrène, phénanthrène, pyrène, anthracène, acénaphthène, fluorène, fluoranthène) tandis que les hydrocarbures cancérigènes provoquent une hyperkératose (benzo(a)anthracène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(a)pyrène.

Il faut noter cependant qu'il a été montré que l'application cutanée d'anthracène, de fluoranthène, et de phénanthrène peut provoquer des réactions cutanées spécifiques et le benzo(a)pyrène donne naissance à des verrues régressives et réversibles, classées comme étant de nature néoplasique. Les projections cutanées peuvent être suivies d'une légère irritation. Le contact oculaire avec la substance solide peut entraîner une conjonctivite et des lésions du type kératite superficielle. Les vapeurs d'anthracène et de naphthalène sont également légèrement irritantes pour l'œil.

Les données sur la toxicité cutanée sont dans tous les cas très partielles.

Cancérogénicité

En exposition chronique, certains HAP ou des mélanges de HAP se sont avérés cancérigènes pour l'Homme et sont classés comme tels par l'Union Européenne, le Centre International du Cancer (IARC) et l'US EPA (voir annexe 3). De plus, il convient de remarquer que le Benzo(a)pyrène est classé dangereux pour la reproduction par l'union européenne.

C'est en 1775 que l'on a, pour la première fois, avancé que l'exposition professionnelle à la suie était une cause de cancer du scrotum. Par la suite, on a remarqué que l'exposition aux goudrons et aux paraffines provoquait des cancers de la peau. Le poumon est désormais la principale localisation des cancers dus aux HAP, les cancers cutanés étant devenus plus rares par suite des progrès de l'hygiène individuelle.

Les enquêtes épidémiologiques sur l'exposition aux HAP montrent un excès de cancers pulmonaires chez des ouvriers de fours à coke, chez les ouvriers d'ateliers de préparation de l'asphalte, chez les ouvriers de l'industrie de réduction électrolytique de l'alumine par le procédé Söderberg. Dans l'industrie de l'aluminium, on observe en plus des cancers de la vessie et des symptômes asthmatiformes, des anomalies de la fonction pulmonaire et des bronchites chroniques. Une étude montre chez les ouvriers exposés à la créosote un excès de cancers de la peau. Chez les ouvriers des fours à coke, on a noté une diminution des taux d'immunoglobulines sériques et une dépression des fonctions immunitaires.

Il existe, en France, deux tableaux de maladies professionnelles en relation avec les expositions aux HAP :

- 16 bis : épithéliomas primitifs de la peau, cancers broncho-pulmonaires primitifs et tumeurs malignes et bénignes de la vessie pour une liste limitative de travaux comportant une exposition aux goudrons de houille, aux brais de houille et aux suies de charbon.

- 36 bis : épithéliomas primitifs de la peau pour une liste limitative de travaux entraînant l'exposition à certains dérivés du pétrole (extraits aromatiques, huiles minérales utilisées à haute température dans les opérations d'usinage et de traitement des métaux, suie de combustion des produits pétroliers).

Notons également qu'il existe une classification⁵ des effets cancérogènes des mélanges contenant des HAP par l'IARC qui classe les huiles de fuels lourds en catégorie 2B (cancérogène possible pour l'Homme).

- Absorption cutanée chez l'Homme et l'animal

Les données expérimentales concernant le taux d'absorption des hydrocarbures aromatiques polycycliques sont peu nombreuses et présentent des valeurs dispersées.

L'ATSDR (1995) estime que les fiouls légers sont absorbés via la peau, mais les données concernant les autres fiouls sont inexistantes. L'ATSDR (1995) estime que l'absorption cutanée des HAP chez l'Homme est similaire à celle observée chez l'animal. Celle-ci est augmentée si la matrice est de type huile. Des données chez l'Homme montrent que 10 à 20 % de la dose d'exposition se retrouve dans le corps et a donc pénétré (exposition professionnelle à 10 µg/cm² au pyrène et au benzo(a)pyrène). Il est cependant possible qu'une fraction plus importante pénètre et soit retenue au niveau de la peau où elle pourrait exercer ses effets. Chez l'animal, la pénétration est de 50 à 80 % sur 24 h après une exposition de 2 à 125 µg/cm².

Wester et al. (1990) ont réalisé des mesures des taux d'absorption du benzo(a)pyrène (BaP) in vitro à partir d'échantillons de peau humaine et in vivo sur le singe rhésus. En application sur la peau, le BaP en solution dans l'acétone présente, au bout de 24 heures de contact, un taux d'absorption de 51 % chez le singe rhésus. Pour l'essai in vitro sur peau humaine, 24,6% de la dose de BaP ont été absorbés au niveau de la peau mais seulement 0,09% de cette dose a traversé la barrière cutanée au bout de 24 heures. Dans les mêmes conditions et pour la même quantité de BaP appliquée sur la peau à partir d'une matrice sol, les pourcentages d'absorption sont de 13,2% chez le singe rhésus et de 1,41% sur peau humaine. Dans ce cas, 0,01% de la dose appliquée a effectivement traversé la barrière cutanée.

A partir des quantités de HAP déposées sur la peau chez 12 travailleurs de cokerie pendant 8 heures, VanRooij et al. (1993) ont calculé grâce aux constantes d'absorption issues d'une étude précédente non publiée, le pourcentage de pyrène absorbé par la peau pendant 8 heures, soit de 20% environ.

⁵ D'après Boström et al., 2002 et Collins et al., 1998

2.3 Mise en évidence des données toxicologiques (VTR) disponibles

La recherche de VTR a été réalisée par l'intermédiaire du moteur de recherche FURETOX (Faciliter l'Utilisation des Ressources TOXicologiques) et des documents réalisés par l'INERIS sur les données toxicologiques de référence. La base de données des substances recherchées est celle du volume 3 du rapport TPHCWG couplée aux composés retrouvés dans les fuels lourds de l'ERIKA et aux produits dont la concentration a été analysée dans le cadre de DeepWater et de l'ERIKA.

Les VTR existantes sont celles correspondant aux substances citées dans la partie précédente et présentant une toxicité. Pour certaines d'entre elles, plusieurs VTR sont disponibles. Le choix des VTR s'est tout d'abord porté sur l'adéquation de celle-ci avec la situation d'une exposition subchronique ou à défaut pour une exposition chronique pour la voie inhalation ou cutanée correspondant à la présente étude.

2.3.1 Concernant les COV :

Ne disposant pas de VTR cutanée pour les COV, la VTR par voie orale a été recherchée pour permettre le calcul d'un risque lié à la dose interne issue d'une exposition par voie cutanée.

Pour le n-hexane, l'USEPA, l'OEHHA et l'ATSDR proposent chacune une VTR par inhalation chronique. La VTR de l'USEPA dérive d'une LOAEL (Low Observed Adverse Effect Level) avec un facteur d'incertitude UF de 300. Celle de l'ATSDR dérive de la même LOAEL avec un UF de 100. La VTR proposée par l'OEHHA est 10 fois plus grande que celle de l'USEPA. La VTR de l'USEPA apparaît comme la plus pénalisante et sera celle utilisée par la suite.

Concernant le cyclohexane, seule l'USEPA propose une VTR par inhalation.

Pour les BTEX : L'ERU du Benzène est celui de l'USEPA qui a été retenu dans le cadre du rapport ERIKA. Pour les effets systémiques du Benzène, seule l'ATSDR propose une VTR pour une inhalation subchronique. Pour la voie orale, les VTR de l'USEPA ont été retenues (à seuil et sans seuil).

Pour le Toluène, la VTR de l'USEPA utilisée dans le rapport ERIKA a été mise à jour en 2005 et concerne une exposition aiguë. Par ailleurs, l'ATSDR propose une VTR chronique datant de 2000 qui sera celle utilisée.

Quant à l'Éthylbenzène, les VTR de l'ATSDR semblent plus adaptées à la situation que celles proposées par l'USEPA et retenues dans le rapport ERIKA car elles ont été établies pour une inhalation et une ingestion subchroniques. Pour les effets sans seuils, les VTR existantes sont celles de l'OEHHA (seuls VTR existantes).

Dans le rapport ERIKA, la VTR retenue pour le xylène correspond à une ingestion et n'est donc pas adaptée à la situation d'inhalation. Il existe plusieurs VTR suivant l'isomère du Xylène considéré. Pour les xylènes totaux, les VTR de l'ATSDR de 2005 pour une inhalation et une ingestion subchroniques sont les seules disponibles. Pour le o-xylène, il n'existe que la VTR par ingestion de l'USEPA. Pour le m-xylène par inhalation, a été retenue la VTR de 2003 de l'USEPA plus récente que celle de l'ATSDR et plus pénalisante ; pour la voie orale : celle de l'ATSDR

considère une exposition subchronique et est donc plus adaptée à la situation. Enfin pour le p-xylène, il n'existe que la VTR de l'ATSDR par voie orale pour une exposition subaigue.

Les VTR retenues sont les suivantes :

Tableau 8 : Synthèse des VTR retenues pour les COV d'intérêt sanitaire

Composé	Type	Source	Année	Valeur	Unité
n-hexane	RfC subchronique inhalation	USEPA	2005	0.7	mg/m ³
Cyclohexane	RfC inhalation	USEPA	2003	6	mg/m ³
Benzène	ERU inhalation	USEPA	1998	7,8x10 ⁻⁶	(µg/m ³)-1
Benzène	ERU orale	USEPA	2000	0.055	(mg/kg/j)-1
Benzène	RfC inhalation	USEPA	2003	0.03	mg/m ³
Benzène	RfC orale	USEPA	2003	0.004	mg/kg/j
Toluène	MRL Chronique inhalation	ATSDR	2000	0.08	ppm
Toluène	MRL subchronique orale	ATSDR	2000	0.02	mg/kg/j
Éthylbenzène	MRL subchronique inhalation	ATSDR	2007	0.007	ppm
Éthylbenzène	ERU inhalation	OEHHA	2007	2.5x10 ⁻⁶	(µg/m ³)-1
Éthylbenzène	MRL subchronique orale	ATSDR	2007	0.5	mg/kg/j
Éthylbenzène	ERU orale	OEHHA	2007	0.011	(mg/kg/j)-1
Xylènes totaux	MRL subchronique inhalation	ATSDR	2005	0.6	ppm
Xylènes totaux	MRL subchronique orale	ATSDR	2005	1	mg/kg/j
-m xylène	RfC inhalation	USEPA	2003	0.1	mg/m ³
-m xylène	MRL subchronique orale	ATSDR	1995	1	mg/kg/j
-o xylène	RfD orale	USEPA	1995	0.06	mg/kg/j
-p xylène	MRL subchronique orale	ATSDR	1995	1	mg/kg/j

2.3.2 Concernant les HAP :

- Inhalation

Pour les effets non cancérogènes à seuil, seul le naphthalène fait l'objet de VTR pour une exposition par inhalation. Trois organismes proposent des VTR pour une exposition chronique. L'US-EPA qui a établi en 1998 une RfC à 3.10^{-3} mg/m³ assorti d'un facteur d'incertitude de 3000. L'OEHHA qui en 2003 a proposé une REL à 9.10^{-3} mg/m³ assorti d'un facteur d'incertitude de 1000. Enfin, l'ATSDR qui propose en 2005 un MRL à 7.10^{-4} ppm soit $3,5.10^{-3}$ mg/m³ assorti d'un facteur d'incertitude de 300. Au regard des facteurs d'incertitude associés à ces VTR, et de leurs dates de construction, nous avons décidé de retenir dans le cadre de cette étude la VTR de l'ATSDR. Elle apparaît en effet comme relativement proche de la VTR la plus pénalisante proposée par l'US-EPA avec un facteur d'incertitude moindre.

Pour les effets cancérogènes sans seuil, plusieurs approches existent pour évaluer les risques liés à l'exposition par inhalation aux HAP.

Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pu recueillir que très peu de données relatives aux concentrations en HAP présents dans l'air au cours d'interventions de type collecte de pétrole brut déversé en mer. Les seules données fiables en notre possession sont des mesures de concentrations en naphthalène dans l'air au cours d'interventions de secours lors de la catastrophe DeepWater. Il existe un ERU pour les effets cancérogènes génotoxiques liés à l'inhalation de naphthalène établi en 2005 par l'OEHHA à $3,4.10^{-5}$ (µg/m³)⁻¹. Cette valeur a été utilisée dans le cadre de notre évaluation des risques.

Lorsqu'il existe une exposition par inhalation à un mélange de HAP, l'INERIS préconise pour évaluer les risques l'approche substance par substance⁶. Ainsi, le seul ERU spécifique du benzo(a)pyrène proposé par l'OEHHA de $1,1.10^{-3}$ (µg/m³)⁻¹ est pris en compte et l'approche utilisant les facteurs d'équivalent toxique doit être menée.

Le concept de facteur d'équivalence toxique (FET) a été développé afin d'établir une valeur toxicologique pour des effets cancérogènes induits par un mélange de composés chimiquement proches et ayant le même mécanisme d'action. Le principe des FET est fondé sur les hypothèses selon lesquelles l'organe cible et l'activité toxique sont identiques pour chaque molécule apparentée et qu'il n'y a pas d'interaction toxicocinétique ni toxicodynamique. Une telle approche autorise l'addition des risques cancérogènes liés à une co-exposition et permet de quantifier le pouvoir cancérogène d'un mélange de substances en fonction du pouvoir cancérogène d'une substance dite de référence, appartenant à la même famille chimique. La première étape dans l'approche par FET consiste à estimer le potentiel toxique d'un HAP qui servira de référence à partir de laquelle le potentiel toxique des autres HAP sera établi. Un facteur d'équivalence toxique (FET) de 1 est arbitrairement donné à la substance de référence. Dans la plupart des cas, le benzo(a)pyrène est choisi comme substance de référence car c'est le HAP le plus étudié et en conséquence le mieux connu. De plus, il est souvent présent dans les mélanges de HAP. La deuxième étape consiste à évaluer le potentiel toxique

⁶ DOORNAERT B., PICHARD A., 2003, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) – INERIS.

relatif au benzo[a]pyrène pour chaque HAP présent dans le mélange. Un facteur d'équivalence toxique par rapport au benzo[a]pyrène pourra être alors estimé pour chaque HAP du mélange. Cette étape est basée sur l'hypothèse selon laquelle le potentiel toxique relatif entre deux HAPs estimé chez l'animal est identique ou similaire chez l'Homme. La dernière étape consiste à sommer des risques. La concentration de chaque HAP présent dans le milieu d'exposition est multipliée par son FET. Les valeurs ainsi obtenues sont additionnées entre elles et la somme est multipliée par l'excès de risque unitaire calculé pour la substance de référence, le plus souvent le benzo(a)pyrène.

Ainsi la dose-réponse induite par un mélange de 4 HAPs (HAP1, HAP2, HAP3, HAP4) par exemple peut être évaluée. L'excès de risque individuel (ERI) du mélange sera apprécié en calculant une concentration équivalente en benzo[a]pyrène dans le milieu d'exposition. Le calcul est le suivant :

$$ERI_{\text{mélange HAP}} = (FET_{\text{HAP1}} \times [\text{HAP1}] + FET_{\text{HAP2}} \times [\text{HAP2}] + FET_{\text{HAP3}} \times [\text{HAP3}] + FET_{\text{HAP4}} \times [\text{HAP4}]) \times ERU_{\text{benzo[a]pyrène}}$$

ERI = Excès de Risque Individuel

ERU = Excès de Risque Unitaire

[HAP1],[HAP2]... = concentration massique de chaque HAP présent dans le milieu d'exposition

Pour l'ensemble des seize HAP prioritaires de la liste de l'US-EPA, il existe des facteurs d'équivalent toxique (FET) définissant le potentiel relatif d'une substance par rapport aux effets cancérigènes du benzo(a)pyrène, substance de référence considérée comme la plus toxique parmi les HAP. En France, l'INERIS a examiné les différents FET décrits dans la littérature scientifique et retient les valeurs de Nisbet et LaGoy établies en 1992, avec quelques modifications comme valeurs de référence. Les valeurs retenues par l'INERIS pour les facteurs d'équivalent toxique sont présentées dans le tableau de la page suivante.

Tableau 9 : Facteurs d'équivalent toxique des HAP (Nisbet et LaGoy établies 1992)

Substance	FET
Benzo(a)pyrène	1
Naphtalène	0,001
Acénaphène	0,001
Acénaphthylène	0,001
Fluorène	0,001
Phénanthrène	0,001
Anthracène	0,01
Fluoranthène	0,001
Pyrène	0,001
Chrysène	0,01
Benzo(a)anthracène	0,1
Benzo(b)fluoranthène	0,1
Benzo(k)fluoranthène	0,1
Dibenzo(a,h)anthracène	1
Indéno(c,d)pyrène	0,1
Benzo(g,h,i)perylène	0,01

- Contact cutané

Dans le cadre de cette étude, l'évaluation des risques liés à l'exposition par voie cutanée au mélange de HAP présent dans les pétroles bruts « lourds » a été menée à travers la même approche décrite précédemment utilisant les facteurs d'équivalent toxique. C'est la VTR pour les effets sans seuils (cancer de la peau) liés à l'exposition au benzo(a)pyrène qui a été établie en 2010⁷ et fixe un CSF (Cancer Slope Factor) à $3,5 (\mu\text{g}/\text{cm}^2 \text{ day})^{-1}$ qui a alors été utilisé comme ERU.

- Dose interne après contact cutané

Il existe des VTR pour des effets systémiques, non cancérigènes liés à des expositions par voie orale, qui ont été établies pour 8 HAP. Ces VTR ont été utilisées afin d'évaluer les risques non cancérigènes liés à la dose interne de HAP suite à une exposition par voie cutanée au pétrole brut. Ces valeurs concernent l'acénaphène, l'anthracène, le benzo(g,h,i)perylène, le fluoranthène, le fluorène, le naphtalène, le phénanthrène et le pyrène. Au regard des expositions considérées dans la présente étude, les VTR associées à une exposition subchronique ont été retenues préférentiellement lorsque elles étaient disponibles plutôt que les VTR associées à une exposition chronique.

Enfin pour les effets cancérigènes liés à l'exposition à un mélange de HAP, l'INERIS propose d'utiliser l'approche substance par substance (avec les facteurs d'équivalence toxique), car malgré les inconvénients que présente cette approche, elle est standardisée et permet d'évaluer le risque induit par tous les types de mélanges. Concernant le choix de la valeur d'excès de risque unitaire par voie orale pour le benzo[a]pyrène, l'INERIS appuie l'avis de l'AFSSA

(2003) et propose de retenir l'ERU établi par le RIVM de $0,2 \text{ (mg/kg/j)}^{-1}$. L'étude critique choisie par le RIVM est de bonne qualité et le modèle mathématique utilisé est bien adapté. Cette approche a été menée afin d'évaluer les risques cancérigènes liés à la dose interne de HAP suite à une exposition par voie cutanée au pétrole brut.

La synthèse des VTR retenues pour l'évaluation des risques liée à l'exposition aux HAP est décrite dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Synthèse des VTR retenues pour les HAP d'intérêt sanitaire

Composés	Type	Source	Année	Valeur	Unité
Naphtalène	MRL Chronique inhalation	ATSDR	2005	$3,5 \cdot 10^{-3}$	mg/m ³
Naphtalène	ERU inhalation	OEHHA	2005	$3,4 \cdot 10^{-5}$	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹
Benzo(a)pyrène	ERU inhalation	OEHHA	1993	$1,1 \cdot 10^{-3}$	($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹
Benzo(a)pyrène	CSF voie cutanée	Regulatory Toxicology and Pharmacology	2010	3,5	($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ day) ⁻¹
Benzo(a)pyrène	ERU voie orale	RIVM	2001	0,2	(mg/kg/ day) ⁻¹
Acénaphène	MRL subchronique voie orale (hépatotoxicité)	ATSDR	1995	0,6	mg/kg/j
Anthracène	MRL subchronique voie orale (hépatotoxicité)	ATSDR	1995	10	mg/kg/j
Benzo[g,h,i]pérylène*	TDI chronique orale	RIVM	1999/2000	0,03	mg /kg _{p,c} /j
Fluoranthène	MRL subchronique voie orale (hépatotoxicité)	ATSDR	1995	0,4	mg/kg/j
Fluorène	MRL subchronique voie orale (hépatotoxicité)	ATSDR	1995	0,4	mg/kg/j
Naphtalène	MRL subchronique voie orale (effets neurologiques)	ATSDR	1995	0,6	mg/kg/j
Phénanthrène *	TDI chronique orale	RIVM	1999/2000	0,04	mg /kg _{p,c} /j
Pyrène	RfD orale (effets rénaux)	US EPA	1993	0,03	mg/kg/j

*Les TDI proposées par le RIVM ont été élaborés pour un ensemble de HAP (fractions de HAP non cancérigènes présents dans le pétrole et comportant entre 10 et 16 carbones ou entre 17 et 35 carbones) et non pour un HAP spécifique. Le benzo(g,h,i)pérylène et le phénanthrène appartiennent à des fractions d'hydrocarbures aromatiques pour lesquels il est considéré que le RfD du pyrène de 30 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$ est la meilleure estimation pour évaluer la toxicité de cette fraction spécifique. Pour le benzo(g,h,i)pérylène et le phénanthrène, ces VTR sont les seules disponibles.

2.4 Evaluation des risques chroniques liés à l'exposition au pétrole brut

L'évaluation des risques chroniques sera réalisée en deux parties. Tout d'abord les risques liés à l'exposition aux COV pour les voies inhalation et cutanée puis les risques liés à l'exposition aux HAP pour les mêmes voies.

Pour la présente évaluation des risques, les scénarios retenus sont ceux d'une exposition de 4 jours consécutifs, deux fois par an, à raison de 12h par jour durant 20 ans. Ces données ont été retenues conformément aux modalités d'intervention des primo-intervenants sur le type d'activités retenu dans cette étude.

Pour les effets sans seuil, le seuil d'acceptabilité considéré pour les excès de risque individuel (ERI) est de 10^{-5} .

Pour les effets à seuil, un coefficient de danger (QD) supérieur à 1 traduit un risque.

2.4.1 Caractérisation de l'exposition des primo-intervenants et évaluation des risques sanitaires liés à l'exposition aux COV

- Voie inhalation

Pour la voie inhalation, il est possible d'évaluer les risques sanitaires via les concentrations mesurées par le NIOSH dans le cadre des opérations menées à DeepWater. Ces concentrations sont représentatives d'une exposition au pétrole brut dans le cadre d'une intervention d'urgence. Cependant, de nombreuses mesures n'ont pas permis de déterminer une concentration dans la mesure où celle-ci était inférieure au seuil de détection. Pour quelques données, les concentrations étaient comprises entre le seuil de détection et le seuil de quantification et étaient à ce titre considérées comme affectées d'une source supplémentaire d'incertitude. L'approche retenue a été de prendre les valeurs limites de détection ainsi que les valeurs comprises entre le seuil de détection et le seuil de quantification en tant que concentration mesurée en plus des concentrations effectivement mesurées. Ceci amène à une maximisation des concentrations et donc du risque.

Les mesures effectuées dans le cadre des opérations dites « in situ burning » n'ont pas été retenues car ces opérations ne concernent pas la présente étude. Il est à noter que l'acroléine n'a été mesurée que lors de ce type d'opération. La majeure partie de l'acroléine provient en effet de la combustion. Par ailleurs, les concentrations mesurées lors des opérations de décontamination des navires à terre n'ont pas été retenues car elles ne sont pas adaptées à la situation. De même, les concentrations mesurées sur les navires intervenant à proximité directe de la source de la pollution (plateforme) n'ont pas été conservées car elles concernent des opérations particulières susceptibles d'influencer les concentrations en COV dans l'air. Cependant, il est à noter que les concentrations en COV observées sur ces navires sont du même ordre de grandeur que celles exploitées dans la présente évaluation des risques.

Le tableau en annexe 1 mentionne les diverses concentrations mesurées sur les navires étant intervenus dans le cadre des opérations de DeepWater. Seules les données concernant les COV d'intérêt sanitaire ont été conservées. Ces données de concentration ont été exploitées pour

l'évaluation des risques. Cependant il apparaît que certains COV pour lesquels il existe une VTR n'ont pas été mesurés. Il s'agit de l'hexane et du cyclohexane (pour la voie inhalation).

Par ailleurs, les hydrocarbures totaux ont été mesurés. Cette donnée permet en théorie, à partir des concentrations massiques des différentes substances du pétrole brut disponibles dans la littérature que nous avons converties en fractions massiques, d'estimer les concentrations possibles dans les vapeurs pour les composés en question. Les concentrations massiques en question sont disponibles dans le volume 3 du rapport TPHCWG (voir annexe 2). Les calculs ont également été réalisés pour les autres COV d'intérêt sanitaire, ce qui nous a permis d'avoir un élément de comparaison vis-à-vis des concentrations effectives mesurées dans l'air dans le cadre de DeepWater.

Pour estimer les concentrations, nous utilisons la loi de Raoult en considérant un mélange idéal :

$$P_i = x_i \cdot P_{\text{sat}} \text{ (Loi de Raoult)}$$

$$\text{Or } P_i = y_i \cdot P_{\text{atm}}$$

$$\text{D'où } y_i = x_i \cdot P_{\text{sat}} / P_{\text{atm}}$$

Avec :

P_i : pression partielle du composé i , P_{sat} sa pression de vapeur saturante et P_{atm} la pression atmosphérique.

x_i = fraction molaire du composé i dans la phase liquide (fournie dans le volume 3 du rapport TPHCWG)

y_i = fraction molaire du composé i dans la phase vapeur

Dans la Loi de Raoult, en assimilant les fractions molaires aux fractions massiques, on peut estimer les concentrations massiques dans les vapeurs pour les composés non mesurés.

A titre d'exemple :

$$[-m \text{ xylène}]_m = y_i [\text{hydrocarbures totaux}]_m = x_i \cdot (P_{\text{sat}} / P_{\text{atm}}) \cdot [\text{hydrocarbures totaux}]_m$$

Les calculs ont été effectués pour les substances suivantes :

- n-hexane
- cyclohexane
- Benzène
- Éthylbenzène
- Toluène
- -m xylène

Les calculs effectués pour le benzène, l'éthylbenzène et le toluène permettent de vérifier la validité de la formule utilisée. On remarque un facteur 100 entre les concentrations mesurées et

les concentrations calculées pour l'éthylbenzène. Ce facteur n'est que de 10 dans le cas du toluène et du benzène. Les concentrations calculées par la Loi de Raoult sont donc inférieures à celles observées. L'erreur observée est cohérente avec le fait que l'on assimile des fractions massiques à des fractions molaires dans la loi de Raoult. En effet, plus la masse moléculaire du composé considéré est élevée plus l'incertitude sur le résultat du calcul augmente.

Les résultats sont regroupés dans l'annexe 1.

L'ensemble de ces données permet de calculer les ratios de danger ainsi que les excès de risque individuel dans le cas d'une exposition subchronique par inhalation.

La formule du QD est la suivante :

$$QD = ([COV]_m \cdot FE \cdot T) / (T_m \cdot VTR_{inhalation})$$

Avec :

[COV]_m : concentration massique du produit considéré dans la phase vapeur (même unité que la VTR),

FE : fréquence d'exposition, en considérant 12 heures d'exposition sur 24, 8 jours par an. Soit $FE = (12/24) \cdot (8/365)$, sans unité,

T : durée d'exposition (années),

T_m : période de temps sur laquelle l'exposition est moyennée (années). Pour le calcul du Qd, T est pris égal à T_m. $T/T_m = 20/20$ (sans unité).

La formule de l'ERI est la suivante :

$$ERI = [COV]_m \cdot ERU \cdot FE \cdot T/T_m$$

$$FE = (12/24) \cdot (8/365), \text{ sans unité,}$$

$$T/T_m = (20/70), \text{ sans unité.}$$

Les calculs ont été effectués pour chaque mesure et le maximum a été recherché. Les résultats sont les suivants :

Tableau 11 : Synthèse des ERI calculés à partir des concentrations mesurées à DeepWater

Composé	ERI moyen	ERI max observé
Benzène	1,17E-07	3,12E-07
Éthylbenzène	7,82E-08	3,22E-07

Les excès de risques individuels calculés sont inférieurs à 10^{-5} , le risque de cancer lié à l'exposition par inhalation aux vapeurs de pétrole est donc négligeable. Par ailleurs, les travailleurs disposent

d'équipements de protection tels que des masques à gaz décrit dans le paragraphe 1.1, ce qui réduit d'avantage le risque de développer un cancer via l'inhalation de benzène ou d'éthylbenzène.

Il est à noter que l'INERIS avait conclu à des risques négligeable alors que leur scénario était beaucoup plus pénalisant dans la mesure où les concentrations utilisées étaient celles mesurées expérimentalement dans des sacs et qui étaient 100 fois supérieure à celles mesurées dans le cadre de DeepWater.

Tableau 12 : Synthèse des QD calculés à partir des concentrations mesurées à DeepWater

Composé	QD moyen	QD Max
n-Hexane	6,31E-05	2,87E-04
Cyclohexane	2,65E-06	1,20E-05
Benzène	7,97E-03	1,46E-02
Ethylbenzène	4,83E-03	1,48E-02
Toluène	1,75E-03	2,46E-02
Xylène totaux	2,27E-04	8,40E-04
-m xylène	3,05E-05	1,39E-04

Les QD calculés sont inférieurs à 1, ce qui se traduit par un risque négligeable dans le cas d'une exposition par inhalation subchronique. Cependant, pour le benzène, l'éthylbenzène et le toluène : les QD calculés sont 100 fois supérieur à ceux des autres COV. Ces composés devront donc être mesurés en priorité pour évaluer les risques sanitaires encourus par les primo-intervenants.

- Voie cutanée (dose interne après contact cutané)

Aucune évaluation des risques sanitaires n'a été réalisée pour une exposition par voie cutanée aux COV. Cependant, il est à noter que le taux d'absorption des COV liquides par voie cutanée est non négligeable et étant donnée la concentration massique importante des COV dans le pétrole brut, il semble important de réaliser une évaluation des risques sanitaires pour cette voie d'exposition. Pour évaluer un risque lié à une exposition cutanée, il faut estimer la quantité de produit pénétrant effectivement dans l'organisme et ensuite utiliser une VTR par voie orale en la pondérant par la biodisponibilité du produit en question. Etant donné que l'étude s'intéresse à l'exposition subchronique, il faut pondérer par un facteur temps correspondant au nombre de jours d'exposition divisé par le nombre de jours de l'année.

Par la suite, les scénarios d'exposition retenus reposent sur les études menées par l'INERIS lors du naufrage de l'ERIKA. Nous avons considéré deux types d'exposition au pétrole brut :

Scénario 1 : contact cutané sur les mains lors d'expositions accidentelles (retrait temporaire des gants pour des manipulations particulières afin d'avoir une meilleure prise par exemple). Nous avons estimé qu'au plus 50 % de la surface des mains était contaminé. Les données fournies par l'Exposure Factors Handbook (US-EPA 2009) évaluant la surface des mains, montrent que pour un homme de plus de 21 ans, la surface moyenne des mains est de 1070 cm² pour une surface moyenne corps entier de 2,06 m². On considère une projection quotidienne sur 50% de la surface des deux mains (soit 535 cm²) avec une épaisseur de la couche de pétrole sur la peau de 0,2cm (cette valeur est issue de l'étude sur l'exposition cutanée au pétrole de l'ERIKA et correspond à une épaisseur maximale).

Scénario 2 : contact cutané lors de projections sur le visage ou lors d'action réflexe entraînant le contact des gants souillés avec le visage ou sur des zones découvertes accidentellement entre deux protections. Dans ce cas, nous considérons une surface maximale de contact de 20 cm². On considère une projection quotidienne sur 20 cm², l'épaisseur de la couche de pétrole sur la peau étant de 0,2cm (cette valeur est issue de l'étude sur l'exposition cutanée au pétrole de l'ERIKA et correspond à une épaisseur maximale).

Ces scénarios permettront à la fois de hiérarchiser les polluants mais aussi d'évaluer le risque.

La formule du QD est la suivante :

$$QD = ([COV]_m \cdot Q \cdot TP \cdot FE \cdot T) / (PC \cdot VTR_{orale} \cdot B \cdot T_m)$$

Où :

$[COV]_m$ = concentration massique du COV considéré dans le pétrole brut,

Q : quantité de pétrole sur la peau en gramme (la masse volumique du pétrole considérée par l'INERIS est de $1g/cm^3$, cette valeur apparaît dans la majorité des publications),

TP : taux de passage de la barrière cutanée (par défaut 1 pour les composés organiques),

FE : fréquence d'exposition, pris égale à 1 pour une exposition quotidienne, en considérant 8 jours d'exposition par an. Soit $FE = 1 \cdot 8 / 365$, sans unité,

T : durée d'exposition (années),

T_m : période de temps sur laquelle l'exposition est moyennée (années). Pour le calcul du Qd, T est pris égal à T_m. $T/T_m = 20/20$ (sans unité),

PC : poids de corps (75kg)

B : biodisponibilité (par défaut 1)

La formule de l'ERI est la suivante :

$$ERI = ([COV]_m \cdot Q \cdot TA \cdot FE \cdot ERU \cdot B \cdot T) / (PC \cdot T_m)$$

FE = $(1 \cdot 8 / 365)$, sans unité,

T/T_m = $(20/70)$, sans unité.

Les calculs ont été réalisés avec les concentrations du pétrole de l'ERIKA du paragraphe 2.1.1 pour les substances dont la concentration massique était disponible c'est-à-dire uniquement les BTEX. Les résultats sont les suivants :

Tableau 13 : Synthèse des QD et ERI calculés pour l'exposition par la voie cutanée aux COV calculés à partir des concentrations mesurées dans le fuel de l'ERIKA pour le scénario 1

Composé	QD	ERI
Benzène	0,22	1,42E-05
Toluène	9,38E-02	NA
Éthylbenzène	2,43E-03	3,83E-06
-m xylène	7,97E-03	NA
-p xylène	4,78E-03	NA
-o xylène	4,01E-02	NA

Tableau 14 : Synthèse des QD et ERI calculés pour l'exposition par la voie cutanée aux COV calculés à partir des concentrations mesurées dans le fuel de l'ERIKA pour le scénario 2

Composé	QD	ERI
Benzène	8,47E-03	5,32E-07
Toluène	3,50E-03	NA
Éthylbenzène	9,11E-05	1,43E-07
-m xylène	2,98E-04	NA
-p xylène	1,78E-04	NA
-o xylène	1,50E-03	NA

Pour le scénario 1, l'ERI du benzène est de l'ordre de 10^{-5} , le risque n'est donc pas négligeable. Pour l'Éthylbenzène, l'ERI est de 10^{-6} . Il est à noter que certaines évaluations des risques sanitaires prennent en compte un seuil d'acceptabilité pour les effets sans seuil de 10^{-6} . Dans ce sens et au regard des résultats, il serait préférable de ne pas occulter les risques probables liés à l'exposition à ce composé. Concernant les effets à seuil, aucun QD n'est supérieur à 1.

Il est important cependant de noter que ces calculs sont affectés d'un certain nombre d'incertitudes qu'il est nécessaire de ne pas occulter à savoir notamment le taux d'absorption des COV pris égaux à 100% dans les calculs. A titre d'exemple, le taux d'absorption du benzène par voie cutanée a été estimé à 50%. D'autres incertitudes telles que l'épaisseur de la couche de pétrole déposé, la surface de peau considérée ainsi que la biodisponibilité sont à prendre en considération. Par ailleurs, une exposition quotidienne a été considérée, ce qui semble très maximisant.

Pour le scénario 2, que ce soit pour les effets à seuil et sans seuil, les risques observés sont négligeables. En effet, les ERI observés sont de l'ordre de 10^{-7} et les QD de 10^{-3} .

Ces scénarios permettent de mettre en évidence les deux COV les plus toxiques qui sont le benzène et le toluène (au regard des QD calculés).

2.4.2 Caractérisation de l'exposition des primo-intervenants et évaluation des risques sanitaires liés à l'exposition aux HAP

- Voie inhalation

Pour la voie inhalation, l'évaluation des risques sanitaires a été menée via les concentrations mesurées par le NIOSH dans le cadre des opérations menées sur DeepWater. Ces concentrations sont représentatives d'une exposition au pétrole brut dans le cadre d'une intervention d'urgence.

Comme il l'a été expliqué précédemment, les mesures d'air réalisées dans le cadre des interventions qui nous intéressent pour les HAP ne fournissent des données que pour le naphthalène, substance la plus volatile. L'évaluation des risques concerne donc ici l'exposition par inhalation au naphthalène.

Il est très important de noter qu'aucune des mesures réalisées par le NIOSH pour le naphthalène sur les interventions qui nous intéressaient dans le cadre de cette étude n'a donné lieu à la mise en évidence de concentrations dans l'air pour ce composé. En effet, les échantillonnages n'ont pas permis de déterminer de concentrations réelles de polluant dans l'air dans la mesure où celles-ci, soit ne dépassaient pas les seuils de détection du polluant, soit demeuraient comprises entre les seuils de détection et les seuils de quantification de celui-ci. Dans ce derniers cas, les valeurs étaient assorties d'une incertitude plus élevées que les valeurs situées au dessus des concentrations minimales quantifiables.

Par conséquent, l'approche retenue a été comme pour les COV, de prendre les valeurs limites de détection ou les valeurs données comprises entre le seuil de détection et le seuil de quantification en tant que concentration pour les calculs de risques. Ceci amène à une maximisation des concentrations et donc du risque.

Les mesures effectuées dans le cadre des opérations dites «in situ burning» et de décontamination sur les côtes n'ont pas été retenues car ces opérations ne concernent pas la présente étude.

L'ensemble de ces données permet de calculer les ratios de danger ainsi que les excès de risque individuel dans le cas d'une exposition par inhalation.

La formule du QD est la suivante :

$$QD = ([HAP]_m \cdot FE \cdot T) / (T_m \cdot VTR_{inhalation})$$

Avec :

[HAP]_m : concentration massique du HAP considéré dans la phase vapeur (même unité que la VTR),

FE : fréquence d'exposition, en considérant 12 heures d'exposition sur 24, 8 jours par an. Soit $FE = (12/24) \cdot (8/365)$, sans unité,

T : durée d'exposition (année),

T_m : période de temps sur laquelle l'exposition est moyennée (année). Pour le calcul du Qd, T est pris égal à T_m. $T/T_m = 20/20$ (sans unité).

La formule de l'ERI est la suivante :

$$ERI = [HAP]_m \cdot ERU \cdot FE \cdot T/T_m$$

$$FE = (12/24) \cdot (8/365), \text{ sans unité}$$

$$T/T_m = (20/70), \text{ sans unité.}$$

Les calculs ont été effectués pour chaque mesure et le maximum a été recherché. Les résultats sont les suivants :

Tableau 15 : Synthèse des ERI calculés à partir des concentrations mesurées sur DeepWater

Composé	ERI moyen	ERI Max observé
Naphtalène	1,70E-06	3,34E-05

Deux données de concentrations en naphtalène ont donné lieu à des ERI calculés supérieurs au seuil d'acceptabilité de 10^{-5} . Parmi ces deux ERI, l'ERI maximal observé a été calculé à partir de la concentration en naphtalène mesurée lors de l'ouverture de la cuve de stockage du pétrole brut collecté. Cette concentration correspond en réalité au seuil de détection de la substance pour cet échantillonnage.

Il est important de noter cependant que ces deux ERI ont été calculés à partir de données d'échantillonnages réalisés sur des temps très courts (non représentatifs d'une exposition chronique), avec des volumes d'air collectés très faibles, et pour lesquels les seuils de détection pour le naphtalène étaient les plus élevés. Ces ERI ne peuvent donc pas être considérés comme des ERI représentatifs.

En écartant ces données, les résultats suivants ont été obtenus :

Tableau 16 : Synthèse des ERI calculés à partir des concentrations mesurées sur DeepWater après retrait des données non représentatives

Composé	ERI moyen	ERI Max observé
Naphtalène	9,68E-07	7,25E-06

L'excès de risque individuel moyen pour l'exposition par inhalation au naphtalène est proche de 10^{-7} , et se situe donc en dessous du seuil d'acceptabilité de 10^{-5} .

L'ERI maximal observé de $7,25 \cdot 10^{-6}$ a quant à lui été calculé à partir d'une concentration en naphtalène qui était comprise entre le seuil de détection et de quantification du polluant dans l'air, échantillonné sur un opérateur attaché à la mise en place de bouées (« booming operations »). Cette concentration était donc assortie d'une certaine incertitude.

Même si dans le cadre de cette étude, nous avons décidé de considérer comme inacceptable un excès de risque individuel supérieur à 10^{-5} , il est important de noter que la valeur de 10^{-6} est parfois considérée dans les études de risques sanitaires comme le seuil d'acceptabilité pour les risques cancérigènes. Il apparaît ici que sur les trois types d'interventions considérés à savoir l'utilisation de dispersant, la mise en place de bouées « booming operations » et les opérations d'écumage, nos calculs nous ont permis d'aboutir à plusieurs ERI supérieurs au seuil de 10^{-6} . Il semble dans ce sens important de ne pas occulter les éventuels risques cancérigènes liés à l'exposition au naphtalène sur ce type d'interventions.

On rappellera néanmoins que les calculs n'ont pas été menés à partir de concentrations réelles, mais à partir de seuils de détection, ou de concentrations comprises entre les seuils de détection et de quantification, ce qui nous conduit probablement à une maximisation des risques. Par ailleurs, les travailleurs disposent d'équipements de protection tels que des masques à gaz sensés les protéger des expositions aux polluants chimiques.

Les calculs des QD ont été menés en prenant en considération dans un premier temps les valeurs non représentatives citées précédemment.

Tableau 17 : Synthèse des QD calculés à partir des concentrations mesurées sur DeepWater

Composé	QD moyen	QD Max observé
Naphtalène	5,03E-02	9,85E-01

Tous les QD calculés pour l'exposition par inhalation au naphtalène demeurent inférieurs à 1.

La valeur maximale de $9,58 \cdot 10^{-1}$ proche de 1 a été obtenue à partir de la concentration en naphtalène mesurée lors de l'ouverture de la cuve de stockage du pétrole brut collecté (concentration qui correspondait en réalité au seuil de détection de la substance pour cet échantillonnage). Comme il l'a été expliqué précédemment, ce QD ne peut être considéré comme

représentatif au regard du fait qu'il a été calculé à partir d'une donnée d'échantillonnage réalisée sur un temps très court (non représentatif d'une exposition chronique), avec un volume d'air collectés très faible, et pour lequel le seuil de détection pour le naphthalène était le plus élevé. Cette valeur de QD peut donc être raisonnablement écartée.

Au regard de ces résultats et du quotient de danger moyen, il apparaît que les risques chroniques pour les effets à seuil de dose sont négligeables pour l'exposition par inhalation au naphthalène.

Données complémentaires :

Dans un souci d'exploiter toutes les données du NIOSH relatives aux HAP, nous nous sommes intéressés aux mesures réalisées dans le cadre d'autres interventions sur la catastrophe Deepwater (voir annexe 1). Il apparaît en effet que plusieurs bateaux intervenant à proximité de la plateforme suite à son explosion ont fait l'objet d'échantillonnage d'air pour la mesure de polluants. Ces échantillonnages étaient réalisés principalement dans les zones d'interventions des opérateurs. Ces bateaux étaient attachés prioritairement à collecter le pétrole s'échappant de la plateforme ou directement des fuites et à tenter de combler ces dernières.

Nous avons dans un premier temps décidé de ne pas nous intéresser aux données relatives à ces interventions. En effet, au-delà des opérations de collecte de pétrole, des interventions de type combustion de gaz ont eu lieu à proximité de la plateforme. Le gaz séparé du pétrole lors de sa collecte au niveau de la plateforme était en effet brûlé sur place par un des navires. Ces opérations de combustion ont certainement contribué à la présence de HAP dans l'air, et on peut raisonnablement penser que les mesures d'échantillonnage réalisées au cours de ces interventions ne sont donc pas représentatives de notre étude qui s'intéresse uniquement à la collecte de pétrole brut « lourd » déversé en mer.

Il semblait cependant intéressant de se pencher sur les concentrations en HAP mesurées pour avoir une idée des risques liés à l'inhalation de ces substances au cours de ces interventions quelques peu différentes et ainsi avoir un élément de comparaison.

On notera que comme pour notre étude, la majorité des concentrations mesurées étaient soit inférieures au seuil de détection des polluants, soit comprises entre leur seuil de détection et leur seuil de quantification.

Seuls trois HAP ont fait l'objet de mesures qui ont permis d'obtenir des concentrations systématiquement au dessus des seuils de quantification, à savoir la naphthalène, le phénanthrène, et le pyrène.

Les quotients dangers que nous avons calculés pour l'exposition par inhalation au naphthalène étaient tous inférieurs à 1, hormis pour un échantillonnage réalisé sur un technicien affecté au brûlage du gaz pour lequel une concentration de $0,57 \text{ mg/m}^3$ de naphthalène a pu être mesuré (concentration supérieure au seuil de quantification). Une concentration pour laquelle un quotient de danger égal à 1,81 a pu être calculé. Cette même concentration a par ailleurs donné lieu à un calcul d'excès de risque individuel qui s'est avéré être égal à $6,13 \cdot 10^{-5}$ et donc bien supérieur au seuil d'acceptabilité de 10^{-5} . On peut donc considérer que l'exposition chronique au naphthalène

pour cet opérateur affecté au poste de combustion du gaz, présente un risque non négligeable pour les effets à seuil et sans seuil.

Les excès de risque individuels calculés à partir des autres concentrations obtenues pour l'exposition par inhalation au naphthalène (concentrations toutes supérieures au seuil de quantification) étaient inférieurs au seuil de 10^{-5} .

Nous nous sommes attachés ensuite à calculer les excès de risque individuel liés à l'exposition par inhalation aux mélanges de HAP pour les différents opérateurs concernés par les échantillonnages d'air. Pour ce faire, l'approche par les facteurs d'équivalent toxique a été utilisée.

Tous les ERI calculés étaient supérieurs au seuil de 10^{-6} . Il faut néanmoins noter que la majorité des concentrations qui ont servi aux calculs (hormis pour le naphthalène, le phénanthrène et le pyrène) correspondaient au seuil de détection des polluants dans la mesure où les concentrations présentes dans l'air ne dépassaient pas ces seuils. On rappellera que l'utilisation des seuils de détection pour l'évaluation des risques contribue à maximiser les risques. Au regard de ces résultats, l'exposition aux HAP pour la voie par inhalation peut être considérée comme préoccupante pour les effets sans seuils si l'on considère un seuil d'acceptabilité de 10^{-6} .

- Voie cutanée

L'évaluation des risques sanitaires pour l'exposition aux HAP par voie cutanée a été réalisée à partir des concentrations massiques présentées dans la partie 2.1.1 composition des pétroles bruts « lourds ». Afin de mener la présente évaluation des risques, les concentrations massiques maximales observées pour chaque HAP dans les quatre analyses ont été prises en considération.

Etant donné le fait que la seule VTR actuellement disponible pour une exposition par voie cutanée aux HAP concerne le benzo(a)pyrène et ses effets sans seuil, la démarche appliquée dans cette étude utilise les facteurs d'équivalent toxique qui permettent de tenir compte des différents HAP du mélange. Ils sont supposés sans interaction.

Nous avons quantifié pour le mélange de HAP, la dose reçue sur la peau en termes d'équivalents benzo(a)pyrène pour les deux scénarios considérés.

Les facteurs d'équivalent toxique qui ont été utilisés sont ceux présentés en partie 2.3. Mise en évidence des données toxicologiques (VTR) disponibles. Les concentrations en équivalent benzo(a)pyrène des HAP dans le pétrole brut « lourd » prises en considération pour l'évaluation des risques liés à l'exposition cutanée sont présentées en page suivante.

Tableau 18 : Concentrations en HAP dans le pétrole brut considérées pour l'évaluation des risques et concentrations en équivalent benzo(a)pyrène

Substance	Prestige (mg/kg)	Erika (mg/kg)	IFP Raffinerie des donges	Total Fina	Concentration maximale considérée pour l'évaluation des risques (mg/kg)	Equivalent Benzo(a)-pyrène considéré (µg/g)
Naphtalène	519	841	473	534	841	0,841
Acenaphthène	66	134	n.d	126	134	0,134
Acenaphthylène	n.d.	n.d.	n.d	1	1	0,001
Anthracène	56	71	89	94	94	0,94
Phenanthrène	438	629	520	535	629	0,629
Fluorène	82	141	n.d	141	141	0,141
Fluoranthène	293	328	344	49	344	0,344
Pyrène	18	96	124	279	279	0,279
Benzo(a)anthracène	22	18	26	298	298	29,8
Chrysène	6	335	406	508	508	5,08
Benzo(b)fluoranthène	115	2	<2	39	115	11,5
Benzo(k)fluoranthène	3	34	48	19	48	4,8
Benzo(a)pyrène	62	172	273	153	273	273
Dibenzo(a,h)anthracène	4	<1	<1	21	21	21
Benzo(g,h,i)perylène	13	52	65	42	65	0,65
Indeno(c,d)pyrène	217	246	379	11	379	37,9
Total HAP	1914	3099	2747	2850	4170	387,03

Les scénarios d'exposition retenus ici sont les mêmes que pour les COV et reposent sur les études menées par l'INERIS lors du naufrage de l'ERIKA. Nous avons donc considéré deux types d'exposition au produit :

Scénario 1 : contact cutané sur les mains lors d'expositions accidentelles (retrait temporaire des gants pour des manipulations particulières afin d'avoir une meilleure prise par exemple). Nous avons estimé qu'au plus 50 % de la surface des mains était contaminé. Les données fournies par l'Exposure Factors Handbook (US-EPA 2009) évaluant la surface des mains, montrent que pour un homme de plus de 21 ans, la surface moyenne des mains est de 1070 cm² pour une surface moyenne corps entier de 2,06 m². On considère une projection quotidienne sur 50% de la surface des deux mains (soit 535 cm²) avec une épaisseur de la couche de pétrole sur la peau de 0,2cm (cette valeur est issue de l'étude sur l'exposition cutanée au pétrole de l'ERIKA et correspond à une épaisseur maximale).

Scénario 2 : contact cutané lors de projections sur le visage ou lors d'action réflexe entraînant le contact des gants souillés avec le visage ou sur des zones découvertes accidentellement entre deux protections. Dans ce cas, nous considérons une surface maximale de contact de 20 cm². On considère une projection quotidienne sur 20 cm², l'épaisseur de la couche de pétrole sur la peau étant de 0,2cm (cette valeur est issue de l'étude sur l'exposition cutanée au pétrole de l'ERIKA et correspond à une épaisseur maximale).

Un taux d'absorption des HAP de 100 % a été considéré conformément aux informations discutées dans la partie 2.2 qui traite de l'absorption cutanée des HAP. Il est à noter néanmoins que ce taux d'absorption est maximisant et qu'une large incertitude affecte cette valeur au regard des données scientifiques actuellement disponibles.

La formule de l'ERI est la suivante :

$$QD = ([HAP] \cdot Q \cdot TA \cdot FE \cdot T \cdot VTR_{\text{cutané}}) / (SCE \cdot Tm)$$

Où :

[HAP] = concentration massique en équivalent benzo(a)pyrène du mélange de HAP dans le pétrole brut,

Q : quantité de pétrole sur la peau en gramme (la masse volumique du pétrole considérée par l'INERIS est de 1g/cm^3 , cette valeur apparaît dans la majorité des publications),

TA : taux d'absorption (pris égale à 100%),

FE : fréquence d'exposition, pris égale à 1 pour une exposition quotidienne, en considérant 8 jours d'exposition par an. Soit $FE = 1 \cdot 8 / 365$, sans unité,

T/Tm = (20/70) (sans unité),

SCE : surface corps entier. Ce terme permet de ramener la quantité de pétrole présente sur la peau à la surface du corps pour pouvoir utiliser la VTR pour la voie cutanée existante pour le benzo[a]pyrène.

Tableau 19 : Synthèse des ERI calculés pour l'exposition par voie cutanée au mélange de HAP

Exposition au mélange de HAP	ERI observés
Scénario 1	4,41E-02
Scénario 2	1,65E-03

Au regard des ERI obtenus qui sont pour les deux scénarios supérieurs au seuil de 10^{-5} , les risques liés à l'exposition par voie cutanée au mélange de HAP ne sont pas négligeables. Il est important cependant de noter que ces calculs sont affectés d'un certain nombre d'incertitudes qu'il est nécessaire de ne pas occulter, à savoir notamment le taux d'absorption des HAP, l'épaisseur de la couche de pétrole déposé, et la surface de déposition sur la peau. Il est à noter également que nous avons considéré une exposition « quotidienne » selon les scénarios 1 et 2 ce qui contribue inéluctablement à maximiser les ERI. Enfin, la prise en compte des concentrations massiques maximales pour chaque HAP peut également avoir une influence certaine sur les ERI. Il apparaît néanmoins qu'après avoir réalisé les calculs de risque en prenant en compte indépendamment les concentrations massiques des HAP de chaque analyse présentée dans le tableau 18, les ERI obtenus étaient également tous supérieurs au seuil de 10^{-5} .

- Dose interne après contact cutané

L'évaluation des risques liés à la dose interne de HAP après contact cutané s'appuie sur les concentrations massiques maximales pour chaque HAP présentées dans le tableau 18 ainsi que sur leurs concentrations en équivalent benzo(a)pyrène.

L'objectif est ici d'évaluer les effets à seuil et sans seuil de la dose interne après contact cutané.

La première évaluation consiste à caractériser le risque cancérigène du mélange de HAP exprimé en équivalent benzo(a)pyrène en utilisant la VTR du benzo(a)pyrène pour les effets sans seuil et une exposition par voie orale.

La deuxième évaluation consiste à caractériser les risques non cancérigènes liés aux différents HAP pour lesquels il existe une VTR pour les effets sans seuil liés à une exposition par voie orale (à savoir le naphthalène, l'acénaphthène, l'anthracène, le phénanthrène, le fluorène, le fluoranthène, le benzo(g,h,i)perylène et le pyrène).

Les scénarios considérés sont les mêmes que ceux présentés précédemment.

Un taux de passage de la barrière cutanée des HAP de 20 % a été considéré conformément aux informations discutées dans la partie 2.2 qui traite de l'absorption cutanée des HAP. Il est à noter néanmoins que ce taux d'absorption est très maximisant au regard des données scientifiques disponibles. Une large incertitude affecte donc cette valeur.

La formule du QD est la suivante :

$$QD = [HAP] \cdot Q \cdot TP \cdot FE \cdot T / (PC \cdot VTR_{\text{orale}} \cdot B \cdot Tm)$$

Où :

[HAP] = concentration massique des différents HAP dans le pétrole brut,

Q : quantité de pétrole sur la peau en gramme (la masse volumique du pétrole considérée par l'INERIS est de 1g/cm³, cette valeur apparaît dans la majorité des publications),

TP: taux de passage de la barrière cutanée (0,2),

FE : fréquence d'exposition, pris égale à 1 pour une exposition quotidienne, en considérant 8 jours d'exposition par an. Soit FE = 1*8/365, sans unité,

T : durée d'exposition (année),

Tm : période de temps sur laquelle l'exposition est moyennée (année). Pour le calcul du Qd, T est pris égal à Tm. T/Tm = 20/20 (sans unité),

PC : poids de corps (75kg)

B : biodisponibilité (par défaut 1).

La formule de l'ERI est la suivante :

$$ERI = ([HAP] \cdot Q \cdot TA \cdot FE \cdot ERU_{\text{oral}} \cdot B \cdot T) / (PC \cdot Tm)$$

FE = (1*8/365), sans unité,

T/Tm = (20/70), sans unité.

Tableau 20 : ERI calculés pour la dose interne suite à l'exposition après contact cutanée au mélange de HAP

Exposition au mélange de HAP	ERI
Scénario 1	1,38E-04
Scénario 2	5,17E-06

Pour le scénario 1 qui considère la plus grande surface d'exposition, l'ERI obtenu est supérieur au seuil de 10⁻⁵. Les risques liés à la dose interne suite à l'exposition par voie cutanée au mélange de HAP en considérant ce scénario d'exposition ne peuvent donc pas être négligés au regard de ces résultats. Le scénario 2 aboutit sur un ERI inférieur à 10⁻⁵ mais supérieur au seuil de 10⁻⁶. Comme pour la caractérisation des risques présentaient précédemment pour les autres voies, les risques liés à cette exposition ne peuvent pas être totalement négligés.

Il est important néanmoins de noter que ces calculs sont affectés par plusieurs incertitudes qu'il est nécessaire de ne pas occulter, à savoir le taux de passage de la barrière cutanée des HAP,

l'épaisseur de la couche de pétrole déposé, et la surface de déposition sur la peau. Il est à noter également que nous avons considéré une exposition « quotidienne » selon les scénarios 1 et 2 ce qui contribue inéluctablement à maximiser les ERI. Enfin, la prise en compte des concentrations massiques maximales pour chaque HAP peut également avoir une influence certaine sur les ERI. Il apparaît néanmoins qu'après avoir réalisé les calculs de risque en prenant en compte indépendamment les concentrations massiques des HAP de chaque analyse présentée dans le tableau 18, les ERI obtenus étaient du même ordre de grandeur.

Tableau 21 : QD calculés pour la dose interne suite à l'exposition après contact cutanée aux HAP

Composé	QD Scénario 1	QD Scénario 2
Naphtalène	8,77E-03	3,28E-04
Acénaphène	1,40E-03	5,22E-05
Anthracène	5,88E-05	2,20E-06
Phénanthrène	9,83E-02	3,68E-03
Fluorène	2,20E-03	8,24E-05
Fluoranthène	5,38E-03	2,01E-04
Pyrène	5,82E-02	2,17E-03
Benzo(g,h,i)perylène	1,36E-02	5,07E-04

Concernant les effets à seuil, tous les QD calculés sont inférieurs à 1. La dose interne liée à l'exposition cutanée au HAP ne semble donc pas présenter de risque pour les effets non cancérogènes pour les scénarios d'exposition considérés. On ne manquera pas de noter néanmoins que ces calculs sont assortis des mêmes incertitudes que les calculs présentés précédemment.

3) Discussion et perspectives d'exploitation

3.1 Pertinence et les limites de l'étude

Les risques sanitaires liés à l'exposition par inhalation dans la présente étude ont été évalués en prenant en compte les concentrations mesurées par le NIOSH dans le cadre des interventions de DeepWater. Il s'avère que ces concentrations sont les uniques données disponibles actuellement quant à l'exposition par inhalation aux COV et aux HAP issus des nappes de pétrole brut déversé en mer. Compte tenu du protocole expérimental et du nombre de mesures réalisées, il apparaît que ces données semblent être de bonne qualité et représentatives des expositions auxquelles nous nous sommes intéressés dans la présente étude. Néanmoins, il aurait été intéressant d'avoir des points de comparaison dans la mesure où l'exposition potentielle des intervenants peut être très variables et dépendre d'un grand nombre de facteurs (conditions climatiques, nature exacte des opérations sur les navires et aux alentours etc.)

Le fait d'assimiler des limites de détection à des concentrations mesurées comme nous l'avons fait pour la plupart des calculs lors de nos caractérisations des risques ne maximise que légèrement le risque évalué. Les valeurs limites de détection sont en effet très basses.

On notera par ailleurs, en ce qui concerne les COV, que l'approche menée par l'INERIS dans son évaluation des risques suite au naufrage de l'ERIKA, considérant des concentrations plus que pénalisantes (celles-ci étaient 100 fois supérieure à celle mesurées par le NIOSH), avait aboutit elle aussi à un risque négligeable quant à l'exposition par inhalation.

Il est important de noter enfin, concernant les risques liés à l'exposition par inhalation, que les calculs de cette étude ont été menés sans prendre en considération le fait que les primo-intervenants demeurent protégés par des équipements de protection individuels lors de leurs activités. Des protections qui sont sensés éviter, ou du moins limiter, leurs expositions aux polluants chimiques de l'air pendant leurs interventions.

En ce qui concerne le risque lié à l'exposition par voie cutanée aux COV et aux HAP, il apparaît que les calculs réalisés dans cette étude sont assortis de nombreuses incertitudes qui nous ont conduits inéluctablement à maximiser les risques pour cette voie d'exposition.

On rappellera notamment que les expositions ont été largement surestimées pour l'ensemble des risques liés au contact cutané. Par ailleurs, la prise en compte de VTR construites pour des expositions par voie orale en tant que VTR dose interne dans l'évaluation des risques lié la dose interne suite au contact cutané, est hautement pénalisante dans la mesure où une biodisponibilité des polluants de 100% est considérée.

Pour conclure, il est important de noter qu'ont été prises en considération ici, uniquement les substances pour lesquelles des données toxicologiques fiables étaient disponibles à ce jour. La présente évaluation des risques ne peut donc en aucun cas refléter avec exactitude les risques liés à l'exposition par inhalation ou contact cutané aux substances chimiques présentes dans les pétroles bruts « lourds », qui présentent, rappelons le, des compositions complexes et très diverses selon leur provenance.

3.2 Réflexion sur les substances à mesurer en priorité en cas d'intervention sur des catastrophes pétrolières

Dans le cadre des risques liés à l'exposition par inhalation aux COV, les substances à mesurer en priorité sont celles présentant un QD 100 fois supérieur à ceux des autres composés. Il s'agit du Benzène, de l'Éthylbenzène et du Toluène. Étant donné que les concentrations en BTEX sont toutes évaluées lors de la même mesure, la concentration de ces composés sera à mesurer en priorité.

Concernant la partie métrologie, la concentration des BTEX dans l'air est réalisée par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse.

L'échantillonnage réalisé par le NIOSH apparaît comme une bonne alternative pour obtenir des concentrations caractéristiques de l'exposition des primo-intervenants. La méthode consistait à prélever un volume d'air sur une durée fixée de plusieurs heures à l'aide d'une pompe et d'un réservoir. Cependant, il apparaît difficile de mettre en place ce protocole dans une situation d'urgence en particulier dans le cas d'une intervention sur un pétrolier en détresse.

Pour l'exposition par inhalation aux COV, il peut être envisageable d'équiper un primo-intervenant d'un système semblable en taille réduite. Cependant la durée de pompage d'air devra être représentative de la durée d'exposition du primo-intervenant. Cela permettra de ne pas tenir compte des pics de concentrations utilisées pour les expositions aiguës.

Au regard des résultats obtenues pour les risques chroniques liés à l'inhalation aux HAP, il apparaît opportun de conduire des mesures pour ce type de composés. En effet, les ERI calculés qui ne concernaient que le naphthalène (seul composé mesuré dans le cadre de DeepWater) ne permettent pas d'exclure totalement un risque chronique lié à l'exposition par inhalation. En revanche il est important de rappeler que ces calculs ont été basés pour la plupart sur des seuils de détection ou des concentrations comprises entre les seuils de détection et de quantification, ce qui contribue à maximiser les risques. D'autre part, nous avons vu à travers l'analyse des données de concentrations mesurées sur les autres opérations de secours (navire affecté à la collecte du pétrole brut et de la combustion des gaz à proximité de la plateforme DeepWater), que l'exposition aux HAP pouvait être à l'origine de risques cancérogènes et non cancérogènes non négligeables. Même si ces interventions demeuraient quelques peu différentes de celles auxquelles nous nous sommes intéressés dans la présente étude, puisqu'elles comprenaient des activités supplémentaires de combustion qui peuvent être sources de HAP, il semble important de ne pas totalement les occulter.

Nous ne pouvons que conseiller la conduite de mesures systématiques des HAP sur des interventions de collecte de pétrole brut en mer car celles-ci permettront assurément de faire avancer les connaissances en matière d'exposition à ces substances chimiques. Des connaissances qui se limitent aujourd'hui, rappelons le, aux seules données de mesures réalisées par le NIOSH sur DeepWater. D'autre part les avancées technologiques en matière d'échantillonnage, de détection et de quantification permettront sûrement à l'avenir d'affiner les mesures de concentrations dans l'air et de conduire des évaluations des risques reflétant avec plus d'exactitude la réalité des expositions.

Pour ce qui concerne la partie métrologie, la concentration en HAP dans l'air a été réalisée par chromatographie gazeuse ou chromatographie liquide haute performance avec détection UV ou par fluorescence.

L'échantillonnage réalisé par le NIOSH apparait comme pour les COV une bonne alternative pour obtenir des concentrations caractéristiques de l'exposition des primo-intervenants. La méthode consistait à prélever un volume d'air sur une durée fixée de plusieurs heures à l'aide d'une pompe et d'un réservoir.

II. Risques sanitaires liés à l'utilisation de dispersants

1) Contexte

1.1. Caractérisation d'un dispersant et principes d'utilisation

De nombreuses catastrophes pétrolières dans l'histoire ont nécessité l'usage massif de produits dispersants pour en limiter les conséquences. Voici ici quelques évènements marquants qui permettent d'avoir une idée sur les quantités utilisées lors de ces catastrophes.

Au cours d'éruptions de puits de pétrole près de Vera Cruz en 1979 au Mexique, entre 4500 et 12 000 m³ de produits dispersants, principalement du COREXIT®, ont été appliqués sur une période de cinq mois sur des rejets d'hydrocarbures.

En 1996 au Royaume-Uni, où les dispersants sont considérés comme la première ligne de défense en raison de la haute mer et des côtes accidentées, 530 m³ de dispersants ont été utilisés sur les 90 000 m³ de pétrole du navire Sea Empress déversés au large des côtes du Pays de Galles.

En Australie l'an dernier, 230 m³ de dispersants ont été utilisés sur le déversement de 40 000 m³ de la plate-forme pétrolière West Atlas dans le nord de la Mer du Timor.

Ces quelques données historiques montrent bien l'importance de l'utilisation des produits dispersants pour la lutte contre les déversements de produits pétroliers en mer.

Les principales caractéristiques physico-chimiques qui font de ces dispersants des produits largement utilisés lors de catastrophes pétrolières en mer sont les suivantes. Les dispersants sont des mélanges de molécules tensio-actives et de solvants, destinés à faciliter l'élimination des nappes d'hydrocarbures. Dans le contexte du déversement de produits pétroliers en mer, la dispersion s'effectue alors en deux phases :

- Les dispersants sont appliqués sur les nappes afin de fractionner les grandes flaques d'hydrocarbures flottant à la surface des eaux en gouttelettes solubles dans l'eau. Ces gouttelettes sont alors mises en suspension et transférées dans la colonne d'eau. Par conséquent, elles ne restent pas à la surface ;
- Les gouttelettes d'huile ainsi formées sont ensuite dispersées par les courants et les turbulences marines.

L'emploi de ces agents ne permet donc pas de réduire la pollution à proprement parler. Cependant, en disséminant le polluant dans la colonne d'eau, le traitement au dispersant permet :

- De favoriser et d'accélérer les processus naturels de dégradation en assurant une meilleure accessibilité pour les micro-organismes consommateurs d'hydrocarbures ;
- De soustraire la flaque d'huile à l'action du vent, évitant ainsi son arrivée à la côte ;

Il existe aujourd'hui deux grands types de produits dispersants. Les dispersants dits « conventionnels » ou de seconde génération dont l'utilisation est marginale de nos jours. Ils sont faiblement concentrés en tensio-actifs, dilués dans des solvants pétroliers et sont employés en général sans dilution préalable, dans un rapport de 30 à 100% par rapport au pétrole déversé. Les dispersants dits « concentrés » ou de troisième génération qui sont majoritairement utilisés à l'heure actuelle. Ces produits sont plus fortement concentrés en tensio-actifs et dilués dans des solvants miscibles dans l'eau. Ils sont employés dans un rapport de 5 à 15% par rapport au pétrole déversé.

L'utilisation des dispersants est strictement réglementée. A ce titre, les dispersants doivent satisfaire des contrôles normalisés en ce qui concerne leur efficacité, leur toxicité et leur biodégradabilité (European Civil Protection) avant de pouvoir être utilisés en France. L'analyse d'efficacité est discriminante, puisque les produits qui ne satisfont pas à ce critère sont éliminés du processus de validation. Ces analyses sont menées par le CEDRE qui publie régulièrement une liste des dispersants testés et validés (voir annexe 6). Toutefois, il n'est pas possible d'accéder aux données présentant les résultats des différents tests pour chaque produit.

Cette liste présente différents produits sous forme non hiérarchisée. Aucune donnée n'est disponible en ce qui concerne l'utilisation préférentiel d'un produit en particulier. Le choix se fait principalement en fonction :

- Des stocks disponibles au moment où survient la pollution à traiter (dimension économique) ;
- Du type de pétrole à traiter : certains produits sont formulés spécifiquement pour être plus efficaces sur certains types de pétroles. A titre d'exemple, le Dasic Slickgone NS (North Sea) est formulé pour être, a priori, plus efficace sur des pétroles utilisés en Mer du Nord.

Ainsi, de nombreuses études sont en cours, avec pour objectif de déterminer, pour chaque type de pétrole, quel produit serait le plus efficace. Cependant, hormis les recommandations que l'on peut trouver dans les fiches commerciales des produits, aucun résultat n'est à ce jour disponible à ce sujet.

1.2. Situation d'intervention et modalités d'exposition aux dispersants

Afin de pouvoir utiliser ces produits de manière efficace, plusieurs conditions doivent être réunies. Ces conditions variables ont une influence sur la façon dont les primo-intervenants y sont exposés. Les principales conditions à respecter sont les suivantes :

- La viscosité du polluant ne doit pas être trop élevée, sans quoi le dispersant ne pourra pas « pénétrer » à l'intérieur de la nappe et son efficacité sera quasi nulle ;
- L'agitation de la mer doit être suffisante pour permettre un bon mélange dispersant-hydrocarbures, mais ceci a aussi pour conséquence d'augmenter la formation d'aérosols dès lors que le produit a été pulvérisé ;
- De bonnes conditions de « dilution-dissémination » doivent être réunies. En effet, lors de la dispersion, la toxicité locale des hydrocarbures est fortement augmentée jusqu'à ce que les gouttelettes soient disséminées. Une fois la « dilution » obtenue, les concentrations en polluant atteignent des niveaux faibles beaucoup moins toxiques pour les primo-intervenants.

Les dispersants sont appliqués sur les nappes par pulvérisation, soit depuis des aéronefs soit directement depuis les navires. Dans le cadre de cette étude, les deux aspects ont été considérés, en mettant cependant l'accent sur l'aspersion par bateau. Ce choix a été fait en considérant les données quantitatives d'exposition qui étaient disponibles à ce jour. Les expositions du personnel ont majoritairement lieu lors de la préparation de dispersant ou lors de l'aspersion depuis les navires. Ainsi, des concentrations dans l'air au niveau des espaces communs des bateaux tels que les ponts après application de dispersants par les navires ou par des aéronefs ont pu être mesurées.

Le choix de la méthode d'application est fait au cas par cas, et il n'y a pas de données quant à la proportion d'utilisation de chacune des méthodes. L'application par navire est plutôt lente, présente un taux de prospection assez modeste (du fait de sa lenteur) et une grande sensibilité à l'état de la mer. Cependant, elle présente également quelques avantages :

- Tout d'abord, la vague d'étrave crée une agitation qui peut contribuer à initier la dispersion ;
- Il est possible d'adapter le dosage de dispersant par la vitesse du navire ou par l'utilisation d'équipements spécifiques lors de la pulvérisation ;
- Enfin, il est possible de traiter sur une longue période sans ravitaillement.

Le produit est pulvérisé via des rampes d'épandage, alimentées par une pompe munie d'un filtre, qui achemine le dispersant depuis les fûts ou les cuves où il est stocké. Il est donc bien entendu nécessaire d'assurer l'étanchéité de tout le système, et c'est lors de sa mise en place ou en cas de dysfonctionnement que le personnel peut être exposé aux substances. Les rampes peuvent être montées à l'avant ou à l'arrière du navire, une pulvérisation par l'avant augmentant naturellement l'exposition des intervenants au produit appliqué, le vent étant bien entendu un facteur à

considérer. Celui-ci peut en effet déformer ou dévier les jets de dispersants, d'autant plus que le traitement se fait le plus souvent face au vent (Guide opérationnel CEDRE).

La méthode la plus efficace d'application par bateau est l'utilisation d'une pompe à faible débit et à basse pression pour l'application d'un produit non dilué (Rapport OSHA, juin 2010).

Les gouttes de dispersant ont un diamètre de 400 à 700 μ m. En effet, les gouttes de diamètre trop élevé, de part leur poids, sont susceptibles de traverser la nappe de pétrole alors que les gouttes de faible diamètre peuvent être emportées par le vent. Pour ces raisons d'efficacité, les pulvérisations par lances incendies à jet bâton ou le déversement direct de produit sont proscrits.

Ainsi, pour le personnel manipulant directement les produits ou les équipements d'aspersion, les voies d'exposition par inhalation et par contact cutané sont à considérer. Pour les autres occupants du navire, l'inhalation d'aérosols est la seule voie d'exposition possible.

1.3. Discussions sur les évaluations des risques déjà entreprises à ce jour

A ce jour, il n'existe que très peu de données relatives aux expositions des primo-intervenants aux produits chimiques dans le cadre de l'utilisation de produits dispersants.

Seuls les travaux du NIOSH menés dans le cadre de la catastrophe DeepWater fournissent quelques données sur ce sujet. Dans le cadre de leurs études, les chercheurs du NIOSH se sont organisés en plusieurs équipes se focalisant sur l'évaluation de l'exposition, la caractérisation des sites d'intervention et l'évaluation des symptômes rapportés par les intervenants suites aux opérations de secours sur ces différents sites.

En ce qui concerne les symptômes rapportés par les intervenants, bien que les premières investigations aient eu pour hypothèse de départ que les dispersants étaient la cause de ces symptômes, les chercheurs du NIOSH ont fini par conclure que leur utilisation n'en était en réalité pas à l'origine. Ils seraient en effet plutôt dus aux odeurs désagréables, à la chaleur et à la fatigue, et cela parmi d'autres origines possibles. Une étiologie spécifique pour les différents dommages et symptômes n'a pas pu être déterminée à partir de ces évaluations.

Il est avéré que les dispersants qui ont été utilisés lors de ces interventions sont connus comme étant la cause d'irritation des voies aériennes supérieures. On notera néanmoins que la grande majorité des intervenants exposés aux dispersants dans le cadre des opérations sur DeepWater étaient également exposés au pétrole brut (95% d'entre eux). Les effets des dispersants seuls n'ont donc pas pu être déterminés. Ces dernières études associées à la réponse à la catastrophe de DeepWater ont toutefois largement contribué à faire évoluer les connaissances sur l'exposition potentielle par inhalation aux composés du pétrole brut et aux dispersants.

On notera que le NIOSH et l'OSHA (Occupational Safety & Health Administration), suite à ces travaux, ont préconisé en vue de la réduction des potentiels effets indésirables sur la santé et l'amélioration des connaissances sur l'exposition des intervenants, la mise en place de contrôles automatisés et administratifs, et l'utilisation d'équipements de protection individuelle pour les opérateurs. En l'absence d'un système complet et coordonné de surveillance de la santé chez les travailleurs et les volontaires, et de données d'exposition interprétables et quantitatives, des recommandations ont été données afin que les employeurs prennent au moins des précautions suffisantes pour assurer aux travailleurs une protection contre les dangers chimiques, physiques, et psychologiques causés par la réponse à ce type de catastrophe.

En ce qui concerne les données d'exposition suite aux échantillonnages d'air réalisés par le NIOSH, on notera que celles-ci ont été comparées aux valeurs limites d'exposition professionnelles actuellement disponibles. Il est intéressant de mettre en évidence le fait que la plupart d'entre elles sont basées sur un jour de travail de 8 à 10 heures et une semaine de travail de 40 heures. L'application en routine de ces critères d'exposition sans ajustement n'est pas en mesure d'apporter une protection suffisante aux travailleurs engagés dans un travail de réponse à une catastrophe sur une longue durée.

Concernant l'inhalation, les stratégies et méthodes d'évaluation ont néanmoins pour avantage d'être de nos jours bien développées pour évaluer l'exposition par inhalation en milieu de travail.

On notera cependant le fait que les méthodes normalisées font actuellement défaut pour mesurer et évaluer l'exposition cutanée des travailleurs, une exposition qui n'a pas fait l'objet d'étude dans le cadre des interventions DeepWater et à laquelle il serait nécessaire de s'intéresser.

Nous l'avons vu, la compréhension de la toxicité pour la santé humaine de l'utilisation de grandes quantités de dispersant est incomplète, de même que celle de la toxicité de l'exposition mixte à de grandes quantités de pétrole brut et de dispersants, et très peu d'études se sont intéressées à ces sujets. De plus, l'effet cumulatif de ces expositions se produisant sur une longue durée n'est pas connu à l'heure actuelle (source CDC). Enfin le risque sanitaire lié à l'exposition répétée ou à long terme aux dispersants (exposition considérée comme peu probable par le NIOSH) n'a à ce jour pas été étudié (source CDC).

2) Evaluation des risques

2.1. Composition chimique des dispersants

Etant donné le caractère commercial de ces produits, il est très difficile d'obtenir des données, surtout quantitatives quant à la composition des différents produits.

De manière générale, les dispersants sont composés de trois types d'ingrédients (d'après l'AMSA):

- Un ou plusieurs tensio-actifs. Ces composés sont amphiphiles, en modifiant la tension superficielle entre l'eau et les hydrocarbures, ils permettent de solubiliser ces derniers dans la masse d'eau ;
- Un ou plusieurs solvant(s), aqueux ou organique(s) ;
- Un ou plusieurs agent(s) stabilisateur(s).

Certaines substances ont été mises en évidence comme présentant un risque potentiel, il s'agit (Sciencecorps) :

- Du 2 butoxy-éthanol (solvant organique) ;
- Du propylène-glycol (solvant organique) ;
- De certains NPE (nonylphénol éthoxylates, surfactants non ioniques).

Par ailleurs, suite à l'explosion de la plate-forme DeepWater en avril 2010, des opérations de dispersion de grande envergure ont été menées et d'énormes quantités de dispersant ont été utilisées (plus de 7000m³) (*Réponses en mer à Deepwater Horizon*, CEDRE), quantités bien supérieures à celles généralement employées par le passé.

Sur la base des informations fournies par le NIOSH, deux dispersants ont été utilisés pour faire face à la catastrophe de DeepWater. Le COREXIT® EC9527A et le COREXIT® 9500 ont été utilisés au tout début des opérations mais seul le dernier est couramment utilisé. A la demande de l'US-EPA, la société NALCO (qui les commercialise) a diffusé des éléments quant à la composition de ses produits : ils contiennent 10 à 30% de détergent (sel d'acide sulfonique) et 1 à 5% de propylène glycol, qui sont considérées comme des substances non dangereuses. En plus de cela, le COREXIT® 9500 contient entre 10 et 30% de distillat de pétrole (solvant) et le COREXIT® EC9527A contient entre 30 et 60% de 2-butoxyethanol (solvant).

La composition qualitative du COREXIT® 9500 est présentée ici telle que la société NALCO l'a transmise à l'US-EPA :

Tableau 22 : Composition du COREXIT®

CAS #	Nom	Exemples de produits de la vie quotidienne
1338-43-8	Sorbitan, mono-(9Z)-9-octadecenoate	Crème pour la peau, gels de douche, émulsifiants dans les jus
9005-65-6	Sorbitan, mono-(9Z)-9-octadecenoate, poly(oxy-1,2-ethanediyl) derivs.	Lotions bain de bouche, lotions pour le visage, émulsifiants dans les aliments
9005-70-3	Sorbitan, tri-(9Z)-9-octadecenoate, poly(oxy-1,2-ethanediyl) derivs	Lotions pour le corps/le visage
577-11-7	* Butanedioic acid, 2-sulfo-, 1,4-bis(2-ethylhexyl) ester, sodium salt (1:1)	Agent mouillant dans certains cosmétiques, gélatine, boissons
29911-28-2	Propanol, 1-(2-butoxy-1-methylethoxy)	Produits d'entretien ménager
64742-47-8	Distillates (petroleum), hydrotreated light	Désodorisants d'air, produits nettoyants
111-76-2	** Ethanol, 2-butoxy	Produits nettoyants

* Contient du 2-Propanediol

** Ce composé (2-butoxy-éthanol) n'est PAS contenu dans le COREXIT® 9500 (COREXIT® 9500 est le seul dispersant à avoir été produit pour répondre à la catastrophe du Golfe depuis le début de la pollution. Du COREXIT 9527, issu de stocks existants dans le monde entier, a pu être utilisé dans des quantités limitées.)

Cependant, Nalco est la seule société à avoir diffusé, à la demande de l'EPA et dans le cadre exceptionnel de l'intervention Deepwater Horizon, la composition de ces produits. Parmi les composants présents dans ce tableau, des informations toxicologiques exploitables ne sont disponibles que pour le 2-butoxy-éthanol. Par conséquent, ce composé sera pris en compte dans la présente étude. En revanche, en ce qui concerne les autres composés mentionnés plus haut (propylène glycol, NPE), l'étude les prend en compte en se basant sur des considérations beaucoup plus générales sur la composition des produits dispersants (Sciencecorps).

2.2. Mise en évidence des substances d'intérêt sanitaire

Il aurait bien entendu été intéressant de disposer de données concernant les risques sanitaires des dispersants en eux-mêmes. En effet, ces derniers sont formés d'un mélange de différents composés qui sont susceptibles d'interagir entre eux. L'analyse molécule par molécule ne reflètera donc pas la réalité.

Parmi tous les composés cités précédemment, des informations toxicologiques ne sont disponibles que pour le 2 butoxy éthanol, le propylène glycol, et les NPE (nonylphénols éthoxylates). Ce sont donc ces composés qui seront pris en considération dans la présente étude.

2.3. Identification des dangers pour les substances traceurs de risque

En ce qui concerne les précautions d'emploi des dispersants, le guide opérationnel du CEDRE précise simplement quelques données non spécifiques : « Les produits dispersants peuvent avoir une action irritante sur les yeux et les muqueuses. Il faut éviter le contact avec la peau et les yeux, et ne pas respirer les aérosols. Au cours des manipulations, il est recommandé de porter un vêtement de protection (type ciré), des lunettes protectrices, des gants caoutchoutés (matières préconisées : caoutchouc, nitrile ; matières à éviter : latex) et, en présence d'aérosols, un masque de protection des voies respiratoires. »

Comme cela a été précisé dans le paragraphe précédent, des données toxicologiques sont disponibles pour les quelques substances d'intérêt sanitaire :

- Nonylphénol Ethoxylate (NPE) :

Revue basée sur la fiche toxicologique FT 249 de l'INRS, édition 2006.

Certains dispersants contiennent des nonylphénols éthoxylates (NPE) qui se dégradent en nonylphénols (NP), composés répertoriés comme perturbateurs endocriniens. Ces composés sont susceptibles, de par leur structure chimique, d'interagir avec les récepteurs aux androgènes ou aux œstrogènes et ainsi perturber le bon fonctionnement du système endocrinien. Les études expérimentales animales ont montré que le nonylphénol diminue la fertilité. Des études standardisées chez le rat ont montré qu'il n'est a priori pas toxique par voie orale, pour le développement. En revanche, lors de l'exposition pendant la lactation et/ou après la naissance, il agit, par son effet œstrogénomimétique, sur le développement des organes reproducteurs des deux sexes et sur le nombre de spermatozoïdes.

Les études de toxicité expérimentales chez la souris pour une exposition aiguë ont montré que le nonylphénol est modérément toxique par voie orale ou cutanée. Il est corrosif pour la peau et constitue un irritant sévère pour l'œil et modéré pour le tractus respiratoire.

Aucune étude n'a été menée concernant la toxicité chronique par inhalation du nonylphénol.

Le nonylphénol n'a pas été étudié pour son effet cancérigène ; cependant, il montre un effet promoteur in vitro sur les cellules en culture et in vivo sur les cellules pulmonaires du rat. Cet effet serait dû à des lésions de l'ADN induites par des radicaux oxygénés et à une augmentation de la prolifération cellulaire, mais le mécanisme d'action est a priori non génotoxique.

Il n'existe aucune étude humaine spécifique concernant cette substance. Cependant, ce composé figure en 8^{ème} position de la liste des substances prioritaires du rapport ANSES (anciennement AFSSET) du groupe d'experts « VTR Reprotoxiques ».

- 2-Butoxy-éthanol (éthylène glycol monobutyl éther, EGBE) :

Revue basée sur les fiches toxicologiques de l'US-EPA (mars 2010), de l'ATSDR (août 1998), de l'Inchem (juin 1997) et de l'INRS (FT76, édition 2005).

Le 2-butoxy-éthanol peut être mesuré dans le sang et l'urine.

Les effets provoqués par exposition aiguë par inhalation au 2-butoxy-éthanol sont principalement des irritations du nez, de la gorge, des yeux, et un goût métallique.

L'effet induit par une exposition chronique par inhalation, mis en évidence dans une étude de toxicologie expérimentale animale, est un dépôt d'hémosidérine dans le foie (source NTP, 2000). L'hémosidérine est un pigment insoluble contenant de l'hydroxyde ferrique. Son accumulation dans certains tissus (hémosidérose) peut conduire à des lésions anatomiques et fonctionnelles irréversibles des tissus concernés. Peuvent également apparaître une acidose métabolique et une anémie hémolytique (mis en évidence chez le rat), dues à l'acide butoxyacétique, un des métabolites de l'EGBE. Ces effets apparaissent pour des concentrations de 30 ppm environ.

D'après les données de l'US-EPA, le 2-butoxy-éthanol est considéré comme n'étant probablement pas cancérigène pour l'Homme aux concentrations inférieures aux VTR orales et par inhalation disponibles. En effet, d'après ces données, il est peu probable que les effets cancérigènes apparaissent en l'absence des effets critiques (irritations, dépôt d'hémosidérine). Cependant, ces données sont issues de résultats d'expérimentations animales, et aucune information n'est disponible quant aux potentiels effets cancérigènes du 2-butoxy-éthanol chez l'Homme.

L'étude menée en 2000 par le NTP (National Toxicology Program) chez des rats et des souris a mis en évidence la formation de tumeurs hépatiques (souris mâles), de l'estomac (souris femelles) et de la médullosurrénale (rats femelles). Les tests de génotoxicité menés pour l'EGBE sont négatifs.

Du point de vue de la reprotoxicité, le 2-butoxy-éthanol ne provoque des effets testiculaires (chez le rat) qu'à forte dose et toujours en relation avec une importante toxicité systémique. Il serait aussi susceptible d'affecter la fertilité des femelles et d'être fœto/embryo toxique.

D'après les quelques études animales disponibles, les effets de toxicité seraient semblables pour une exposition par voie cutanée.

- Propylène-glycol :

Revue basée sur les fiches toxicologiques de l'ATSDR (septembre 1997), de l'Inchem (janvier 2001) et de l'INRS (FT226, édition 2010).

Le propylène glycol est très soluble dans l'eau, mais peu volatil. Etant données sa pression de vapeur saturante relativement basse (0,11 hPa à 20°C) et sa solubilité élevée dans l'eau, il se retrouve donc habituellement en faibles proportions dans l'air. De plus, l'US-EPA ne propose aucune étude toxicologique. L'INERIS précise que le propylène glycol est peu toxique en exposition répétée ou prolongée. Sa toxicité apparaît uniquement à des doses relativement élevées : une étude menée chez le rat (2,2mg/L/jour, 13 semaines) met en évidence des modifications histologiques traduisant une irritation de l'épithélium nasal. D'après d'autres études, ces irritations peuvent aller jusqu'à provoquer une hémorragie.

Au regard des données animales, le propylène glycol n'apparaît pas comme étant génotoxique ou cancérigène. Il n'agit pas sur la fertilité ni sur le développement des animaux. Très peu de données sont disponibles sur les effets chroniques par inhalation. Cependant, des hémolyses chez des rats ont pu être observées. Lors d'expositions chroniques par ingestion ou par voie cutanée, des troubles métaboliques sans complication rénale, guérissant spontanément sans séquelle après arrêt de l'administration et traitement, peuvent apparaître. Cependant, ces effets sont rares et apparaissent à des doses importantes. Chez l'Homme, des irritations oculaires et respiratoires apparaissent pour une exposition aiguë à 30mg/m³.

Il est à noter que le propylène glycol est couramment utilisé comme additif alimentaire (E1520) ou comme excipients dans certains médicaments et certains cosmétiques.

2.4. Mise en évidence des données toxicologiques (VTR) disponibles

- Nonylphénol Ethoxylate (NPE):

Il n'existe pas de VTR pour l'effet « perturbateur endocrinien » des nonylphénols éthoxylates (NPE), qui constitue le principal effet de cette substance. Une étude menée en 2010 pour l'US-EPA a testé 8 dispersants qui étaient susceptibles d'être utilisés lors de la lutte contre les conséquences de l'explosion de DeepWater. Cette étude visait à évaluer l'effet « perturbateur endocrinien » des dispersants ou de ses sous-produits ainsi que leur éventuelle cytotoxicité. Il faut toutefois souligner que devant l'urgence du besoin de données, les tests de perturbation endocrinienne ont tous été menés *in vitro*, et ceux de cytotoxicité ont été menés sur des cultures cellulaires de mammifères (Judson et al, 2010).

Les produits testés dans cette étude sont le COREXIT® 9500 (qui a été effectivement utilisé), le JD2000®, le DISPERSIT SPC 1000®, le Sea Brat® #4, les Nokomis® 3-AA et Nokomis® 3-F4, le ZI-400® et le SAF-RON Gold®. Il est apparu que seuls les Nokomis® 3-F4 et ZI-400® activaient le récepteur aux œstrogènes à des EC₅₀ (Concentration Efficace 50%) respectives de 16 et 25 ppm pour les tests menés. Un unique essai a démontré l'activation du récepteur aux androgènes suite à une exposition au JD2000®. En ce qui concerne la cytotoxicité, tous les produits présentaient une toxicité cellulaire similaire, exceptés le JD2000® et SAF-RON Gold® qui étaient significativement moins toxiques.

Aucune autre VTR n'est disponible dans la littérature pour l'exposition chronique par inhalation ou par ingestion au nonylphénol.

- 2 Butoxy-éthanol (EGBE):

La VTR par inhalation qui a été retenue ici est celle de l'USEPA, révisée en 2010 et qui semble plus protectrice que celle, 10 fois plus élevée, proposée par Santé Canada en 1998.

Cette VTR prend en compte à la fois les effets locaux (au niveau de la voie d'entrée, ici le système respiratoire) et les effets systémiques.

Plusieurs études animales ont été menées en ce qui concerne la reprotoxicité et la toxicité pour le développement, mais aucune n'a mis en évidence de tels effets.

Aux doses de l'ordre de la VTR pour l'inhalation, aucun cas de cancérogénécité n'a été mis en évidence sur l'animal. Les informations obtenues pour les quelques animaux (souris et rats femelles) ayant développé, à des doses bien supérieures, des tumeurs hépatiques et de l'estomac, indiquent que les mécanismes d'action à l'origine de ces lésions sont non mutagènes, et mettent en jeu des processus intermédiaires présentant des relations dose/réponse non linéaires. De plus, ces expériences mettent en évidence une cancérogénécité pour des doses élevées et des périodes d'exposition très longues.

Les VTR proposées sont donc considérées comme protectrices par rapport au risque de cancérogénécité.

-Propylène-glycol :

Les études menées sur la toxicité du propylène glycol sont peu nombreuses, et seule l'ATSDR a publié une valeur toxicologique de référence de 0,009 ppm correspondant à une exposition par inhalation chronique. Celle-ci est issue d'une étude expérimentale animale (rats) de 1989. Elle est construite par extrapolation d'un LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) subchronique en considérant un facteur d'incertitude de 1000 et ajustement temporel.

Tableau 23 : Synthèse des VTR prises en compte pour les substances d'intérêt sanitaire retenues pour l'exposition aux dispersants

Composé	Type	Source	Année	Valeur	Unité
2-butoxy-éthanol (EGBE)	RfC Inhalation (chronique)	USEPA	2010	1,6	mg/m ³
2-butoxy-éthanol (EGBE)	RfD Ingestion (chronique)	USEPA	2010	0,1	mg/kg/jour
Propylène glycol	MRL Inhalation ((subchronique)	ATSDR	1997	0,009	ppm

2.5. Caractérisation de l'exposition des primo-intervenants

Le contexte d'intervention des primo-intervenants, population considérée dans cette étude, est le même que celui présenté plus haut en ce qui concerne le pétrole brut. Les voies d'exposition retenues ici sont l'inhalation et la voie cutanée. Le scénario est identique à celui qui est présenté dans la partie I c'est-à-dire une exposition de 12h par jour, 8 jours par an durant 20 ans.

L'inhalation est probablement la voie qui concerne une majorité de personnes. En effet, après aspersion des dispersants par un navire ou un aéronef, l'ensemble des occupants d'un navire intervenant à proximité est susceptible d'être exposé aux produits volatils ainsi qu'aux aérosols causés par les remous ou l'aspersion.

La voie cutanée est plus marginale, puisqu'elle concerne exclusivement les personnes en charge de l'installation, de la mise en œuvre et de la maintenance des équipements destinés à l'aspersion des dispersants. Les mesures de prévention de base, recommandées par le guide opérationnel du CEDRE et la fiche de sécurité du COREXIT® 9500 qui sont le port de gants, d'un vêtement de protection de type ciré et d'un masque au minimum anti-poussière devraient permettre de limiter fortement l'exposition par cette voie.

Etant donné le caractère récent de ces préoccupations, très peu de données quantitatives sont disponibles quant à l'exposition des personnes à ces produits. Les données utilisées ici proviennent de campagnes de mesures menées par l'US-EPA et l'OSHA depuis mai 2010, après la catastrophe de DeepWater. Des prélèvements d'air ont été effectués sur des bateaux manœuvrant sur place et ceci 30 min après aspersion de dispersant par avions ou bateaux. Il s'avère que les navires sur lesquels ont été effectués les prélèvements présentaient des traces de dispersant sous forme liquide. Le dispersant utilisé était du Corexit® 9500 (source US-EPA). Le 2-butoxy-éthanol n'a été détecté dans aucun cas, et seul le propylène glycol a été détecté dans **l'air au-dessus du bateau à une concentration de 0,53 mg/m³** (source US-EPA) (voir annexe 7).

Les mesures de l'OSHA ont été faites « on shore », c'est-à-dire sur les côtes. Celles-ci peuvent permettre d'évaluer l'exposition des primo-intervenants lors du nettoyage des plages. Ni le 2-butoxy-éthanol ni le propylène glycol ne sont apparus en concentrations détectables avec les méthodes employées.

D'autres campagnes de mesures ont été menées par l'US-EPA sur la côte. Même si aucune donnée sur l'air n'est disponible, ces mêmes polluants ont été recherchés dans d'autres matrices et montrent, pour le propylène glycol, des concentrations maximales de :

- 0,79 µg/g dans les sédiments
- 660 µg/L dans l'eau de surface

Enfin, toujours dans le cadre de la catastrophe de DeepWater, d'autres mesures ont été effectuées pour le NIOSH (voir annexe 8) sur les bateaux épandant ou non des dispersants pour quantifier les concentrations de produits présents. Ces données sont fragmentaires et correspondent à une situation bien particulière. De plus, il n'existe aucune information quand à la reproductibilité des résultats. Cependant, en l'absence de données de meilleure qualité, ce sont elles qui seront utilisées pour l'analyse quantitative des risques.

Cette campagne a mis en évidence des concentrations maximales de :

- 0,3 ppm pour le 2 butoxy-éthanol (moyenne des mesures : 0,06 ppm, médiane : 0,02 ppm, écart type 0,09 ppm pour 15 mesures)
- 0,17 mg/m³ pour le propylène glycol (moyenne : 0,04 mg/m³, médiane : 0,01 mg/m³, écart type : 0,06 mg/m³ pour 8 mesures)

D'un point de vue méthodologique, seules les concentrations maximales mesurées seront utilisées pour le calcul des quotients de danger. Etant donné la dispersion importante de ces valeurs, un calcul avec la moyenne ou la médiane n'aurait que peu de sens.

Il faut remarquer qu'au cours de cette campagne, deux types de mesures ont été réalisés : les mesures dites en « Personal Breathing Zone » (PBZ) et celles en « Area Air Sampling » (AAS). La concentration la plus élevée en propylène glycol a été détectée deux fois, une fois en AAS sur le pont du navire où du dispersant avait été préparé dans la même journée et une seconde fois en PBZ lors de l'application de dispersant par le bateau sur lequel a été faite la mesure. Celle en 2 butoxy-éthanol a été mesurée en AAS sur un bateau n'utilisant pas de dispersant.

Les valeurs d'exposition utilisées sont donc représentatives de plusieurs situations différentes.

2.6. Evaluation des risques chroniques liés à l'exposition aux dispersants

Pour les effets sans seuil, le seuil d'acceptabilité considéré pour les excès de risque individuel (ERI) est de 10^{-5} .

Pour les effets à seuil, un coefficient de danger (QD) supérieur à 1 traduit un risque.

-Voie Inhalation :

De manière analogue à la première partie, les risques sanitaires seront évalués ici en prenant pour valeur d'exposition les concentrations mesurées par le NIOSH dans le contexte d'interventions autour de DeepWater. Elles sont sensées être représentatives d'une exposition aux produits dispersants dans le cadre d'une intervention d'urgence. Afin d'avoir une valeur de comparaison, le calcul du quotient de danger sera aussi réalisé en prenant comme valeurs d'exposition les valeurs limites de détection liées aux méthodes utilisées par l'US-EPA à savoir $0,33 \text{ mg/m}^3$ pour le propylène glycol et $0,43 \text{ mg/m}^3$ pour le 2-butoxy-éthanol.

La formule du QD est la suivante :

$$\text{QD} = ([\text{Polluant}]_m \cdot \text{FE} \cdot \text{T}) / (\text{Tm} \cdot \text{VTR}_{\text{inhalation}})$$

Avec :

[Polluant]m : concentration massique du produit considéré dans la phase vapeur (même unité que la VTR),

FE : fréquence d'exposition, en considérant 12 heures d'exposition sur 24, 8 jours par an. Soit $\text{FE} = (12/24) \cdot (8/365)$, sans unité,

T : durée d'exposition (année),

Tm : période de temps sur laquelle l'exposition est moyennée (année). Pour le calcul du Qd, T est pris égal à Tm. $T/Tm = 20/20$ (sans unité).

Tableau 24 : Synthèse des QD pour la voie inhalation

Composé	QD max observé	QD correspondant à limite de détection
2-butoxy-éthanol	0,01 (mesures NIOSH)	0,003
Propylène glycol	0,07 (mesures NIOSH) 0,21 (mesures USEPA)	0,13

Les QD maximaux observés sont inférieurs à 1 pour les deux substances étudiées, ce qui traduit un risque négligeable dans le cas d'une exposition par inhalation. Il est à noter que les QD correspondant aux limites de détection traduisent aussi un risque négligeable.

- Voie cutanée :

Pour estimer le risque lié à l'exposition par voie cutanée, la même méthodologie que dans la partie I sera utilisée. Du fait qu'il n'existe une VTR orale que pour le 2-butoxy-éthanol, l'évaluation des risques ne sera effectuée que pour ce composé en faisant l'hypothèse qu'il constitue 60% du produit dispersant considéré.

Les scénarios d'exposition retenus sont les mêmes que pour les COV et les HAP à savoir :

Scénario 1 : contact cutané sur les mains lors d'expositions accidentelles (retrait temporaire des gants pour des manipulations particulières afin d'avoir une meilleure prise par exemple). On considère une projection quotidienne sur 50% de la surface des deux mains (soit 535 cm²) avec une épaisseur de la couche de dispersant sur la peau de 0,2cm

Scénario 2 : contact cutané lors de projections sur le visage ou lors d'action réflexe entraînant le contact des gants souillés avec le visage ou sur des zones découvertes accidentellement entre deux protections. Dans ce cas, nous considérons une surface maximale de contact de 20 cm². On considère une projection quotidienne sur 20 cm², l'épaisseur de la couche de dispersant sur la peau étant de 0,2cm.

La formule du QD est la suivante :

$$QD = ([Polluant]_m \cdot Q \cdot TA \cdot FE \cdot T) / (PC \cdot VTR_{orale} \cdot B \cdot Tm)$$

Où :

[Polluant]_m = concentration massique du polluant dans le produit dispersant,

Q : quantité de dispersant sur la peau en gramme (on considère que le 2-butoxy-éthanol constitue 60% du produit de dispersion)

TA : taux d'absorption (par défaut 1),

FE : fréquence d'exposition, pris égale à 1 pour une exposition quotidienne, en considérant 8 jours d'exposition par an. Soit FE = 1*8/365, sans unité,

T : durée d'exposition (année),

Tm : période de temps sur laquelle l'exposition est moyennée (année). Pour le calcul du Qd, T est pris égal à Tm. T/Tm = 20/20 (sans unité),

PC : poids de corps (75kg)

B : biodisponibilité (par défaut 1)

Tableau 25 : QD calculé pour la voie cutanée

Composé	QD observé scénario 1	QD observé Scénario 2
2-butoxy-éthanol	0,17	0,006

Le QD observé pour le 2-butoxy-éthanol montre que le risque lié à la dose interne issue de l'exposition cutanée est négligeable pour les deux scénarios considérés. Cependant, deux nombreuses incertitudes sont liées au calcul de ce coefficient de risque. Tout d'abord, il n'existe pas de concentration massique en 2-butoxy-éthanol disponible. La biodisponibilité ainsi que le taux d'absorption ont été pris égaux à 1, ce qui maximise le résultat du QD. De plus, les contacts avec les dispersants sont considérés comme quotidiens, ce qui augmente encore la valeur du QD.

3) Discussion et perspectives d'exploitation

3.1. Pertinence et limites de l'étude

La principale limite de cette partie de l'étude concerne les données quantitatives d'exposition sur lesquelles elle s'appuie. Les données du NIOSH concernant les interventions autour de la plate forme DeepWater sont aujourd'hui les seules données disponibles. Même si elles peuvent sembler représentatives d'une situation d'intervention d'urgence sur un déversement de pétrole en mer, il aurait été intéressant d'avoir des points de comparaison. De plus, l'utilisation des dispersants et donc l'exposition potentielle tant quantitative (par les doses employées) que qualitative (en fonction des conditions climatiques ou de l'agitation de la mer) sont très variables et dépendent d'un grand nombre de facteurs. Les risques liés à l'exposition aux dispersants et calculés dans la présente étude, correspondent à une situation météorologique particulière et ne sont probablement pas reproductibles dans le cadre de situations extrêmes.

Par ailleurs, la difficulté pour accéder aux données de composition exacte des dispersants ou aux résultats précis des tests de toxicité est une autre limite à considérer. N'ont été pris en compte ici que les quelques composés entrant « classiquement » dans la composition des dispersants, ce qui induit deux sources d'incertitudes :

- Ne connaissant pas les concentrations de ces composés dans les produits, l'évaluation de l'exposition est d'autant plus imprécise et faiblement documentée. L'accès à la composition quantitative des dispersants, mise en perspective avec les proportions « pétrole déversé/dispersant utilisé » (qui elles, sont connues) permettrait une analyse sans doute plus fine ;
- Les composés ont été étudiés individuellement. Cette approche ne permet pas d'évaluer un éventuel synergisme entre les composés, de même que d'éventuelles réactions chimiques entre les substances une fois en contact avec l'eau de mer ou le pétrole. Cependant, cet aspect va sans doute au-delà des objectifs de cette étude, qui vise avant tout à hiérarchiser les polluants à mesurer en priorité.

Ces limites aboutissent à un certain nombre d'incertitudes au niveau des valeurs finales des quotients de danger. Cependant, les valeurs calculées avec les données disponibles sont toutes largement inférieures à 1 pour les scénarios considérés. Les substances choisies ne semblent pas présenter de risque majeur par inhalation ou par contact cutané. De plus, il est important de considérer que toutes les règles de sécurité « de base » sont généralement appliquées sur genre d'interventions, et les équipements de protection individuelle ainsi portés sont sensés réduire encore l'exposition.

Enfin, très peu de données sont disponibles en ce qui concerne le nonylphénol. Aucune VTR n'a pu être trouvée, bien que ce composé figure en 8^{ème} position sur la liste des substances reprotoxiques prioritaires, selon l'ANSES (anciennement AFSSET). Il apparaît donc comme nécessaire de générer d'avantage de données quant à cette substance.

Pour conclure en ce qui concerne les dispersants, on peut noter et déplorer l'absence d'étude concernant les effets et risques cumulés des mélanges de substances présentes. De plus, si les progrès analytiques et l'évolution de l'état des connaissances sur le devenir de ces substances dans l'organisme humain permettent de mesurer de plus en plus précisément l'exposition, les données relatives à la toxicité humaine sont rares voire inexistantes. En effet, les quelques données concernant la toxicité humaine proviennent d'extrapolation de données animales, ce qui les rend d'une part incertaines et d'autre part incomplètes. En attendant la publication de nouvelles données, la meilleure solution semble être l'utilisation des équipements de protection individuelle.

3.2. Réflexion sur les substances à mesurer en priorité en cas d'intervention sur des catastrophes et métrologie

En raison du peu de données disponibles, le choix de substances pour les dispersants était réduit, dès le départ de l'étude. Le 2-butoxy-éthanol et le propylène glycol sont les substances dont les concentrations ont été mesurées, pour caractériser l'exposition aux dispersants, lors des opérations dans le cadre de DeepWater, et il est probable que ces substances aient été choisies d'après les éléments toxicologiques présentés plus haut. Les résultats de cette étude ne permettent pas de mettre en évidence d'autres composés d'intérêt sanitaire qu'il faudrait mesurer en priorité. En ce qui concerne le nonylphénol, la priorité est de produire de nouvelles données de toxicocinétique et de toxicodynamique, afin de pouvoir construire une VTR. La construction de VTR pour des substances reprotoxiques et agissant comme perturbateurs endocriniens est une démarche encore mal maîtrisée aujourd'hui.

Bien que les QD des substances d'intérêt sanitaire soient significativement inférieurs à 1, il n'existe pas encore de donnée chez l'Homme pour des expositions à ces substances. De ce fait, il serait donc important de réaliser des mesures en équipant les primo-intervenants.



Figure 1 : Tube OVS

Pour le propylène glycol, l'OSHA a conçu à l'origine les tubes XAD-7 OVS afin de pallier aux lacunes des méthodes antérieures. En effet, ces méthodes ne permettaient pas de collecter l'éthylène glycol sous forme d'aérosol. Aussi, celui-ci n'était pas séparé du propylène glycol par chromatographie.

Ces tubes contiennent un filtre pour piéger les aérosols et un lit à deux sections pour adsorber les vapeurs dans un tube de verre spécialement conçu à cet effet. Seuls les matériaux nettoyés et vérifiés peuvent être utilisés dans des tubes OVS. Les échantillons sont extraits par solvant et analysés par GC ou HPLC avec détecteur.

La méthode utilisée pour le 2 butoxy-éthanol par le NIOSH et qui a la meilleure sensibilité est celle utilisant les tubes contenant du charbon actif.

La concentration en vapeur du 2 butoxy-éthanol dans l'atmosphère de travail est déterminée par prélèvement de l'air au travers d'un tube contenant deux plages de 100 et 50 mg de charbon actif. La substance prélevée est ensuite analysée par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) après désorption dans un mélange d'acétone et de sulfure de carbone.

Conclusion

Dans le cadre de situations accidentelles amenant au déversement de pétrole brut lourd en mer, les primo-intervenants qui prennent part aux diverses opérations d'urgence sont inéluctablement exposés à une quantité non négligeable de substances toxiques. Nous l'avons vu à travers ce rapport, les différentes activités de collecte du pétrole sont susceptibles d'exposer les intervenants au produit brut et à ses vapeurs toxiques. Par ailleurs, l'emploi massif de produits dispersants qui apparaît comme une solution efficace pour atténuer les quantités de pétrole à traiter en surface est également source d'expositions multiples et potentiellement dangereuses.

L'objectif de la présente étude était de mettre en évidence, s'ils existaient, les risques sanitaires liés à une exposition répétée à ces substances. Il s'avère, qu'en règle générale, les opérations de réponse à ce type de situations sont de l'ordre de quatre jours consécutifs, douze heures par jour et ceci deux fois par an durant vingt ans. L'évaluation des risques sanitaires réalisée s'est basée sur ce scénario probable d'exposition répétée.

La recherche de données bibliographiques a conduit à mettre en évidence deux évaluations des risques sanitaires déjà entreprises pour des situations d'exposition semblables. Il s'agissait de l'évaluation réalisée par l'INERIS concernant la catastrophe de l'ERIKA et celle du NIOSH suite à l'explosion de la plateforme pétrolière de DeepWater. Ces études ont permis de sélectionner les substances d'intérêt sanitaire pour lesquelles notre évaluation des risques a été réalisée.

Le NIOSH a ainsi mené, dans le cadre des opérations de DeepWater, une campagne de mesures des différentes substances d'intérêt sanitaire contenues dans le pétrole brut lourd et dans les dispersants utilisés et susceptibles de se volatiliser. Ces données sont les seules disponibles à ce jour et constituent une source fiable quant à l'exposition par inhalation des primo-intervenants lors de situations d'urgence.

L'évaluation des risques sanitaires de la présente étude a été divisée en deux parties distinctes : d'une part a été prise en compte l'exposition au pétrole lourd et d'autre par l'exposition aux produits dispersants. Les voies d'exposition considérées au regard des opérations menées par les primo-intervenants ont été l'inhalation et le contact cutané. Les risques systémiques et cancérigènes ont été évalués par l'intermédiaire respectivement des coefficients de danger et des excès de risque individuel, en prenant en compte les données de concentrations fournies dans la littérature scientifique.

Cette étude montre que les risques sanitaires liés à l'exposition aux COV et aux HAP par inhalation sont négligeables du point de vue systémique. Il est important de souligner que les coefficients de risque associés au benzène, à l'éthylbenzène et au toluène sont toutefois 100 fois supérieurs à ceux des autres COV. Concernant les effets sans seuil, un ERI de l'ordre de $7 \cdot 10^{-6}$ a été mis en évidence pour une exposition chronique au naphthalène. Considérant que certaines études de risques sanitaires prennent en compte la valeur d'acceptabilité de 10^{-6} pour les ERI, le risque cancérigène qu'entraîne une exposition répétée au naphthalène ne doit pas être écarté.

Quant à l'exposition par voie cutanée, deux types d'approche ont été adoptées. La première consiste à prendre en compte la dose interne, c'est-à-dire la dose qui a effectivement traversé la

barrière cutanée. La transformation d'une VTR orale en VTR interne via la pondération par la biodisponibilité permet alors de calculer les coefficients de danger et les excès de risques individuel. Cette approche a été utilisée pour l'évaluation des risques systémiques et cancérigènes liés à l'exposition par voie cutanée aux COV et aux HAP. Elle a également été utilisée pour l'évaluation des risques systémiques liés à l'exposition cutanée au 2 butoxy-éthanol.

La seconde approche consiste à utiliser la seule VTR existante pour la voie cutanée correspondant au benzo[a]pyrène et à raisonner avec les facteurs d'équivalent toxiques. Cette approche permet d'évaluer le risque sanitaire lié à l'exposition cutanée à un mélange de HAP.

Il n'a pas été mis en évidence de risque systémique lié à l'exposition par voie cutanée que ce soit pour les COV, les HAP ou le 2 butoxy-éthanol.

Suivant la première approche, un ERI supérieur à 10^{-5} traduisant un risque cancérigène lié à la dose interne apparaît pour le benzène et pour le mélange de HAP. L'ERI de l'éthylbenzène à 10^{-6} ne doit pas non plus être négligé.

La seconde approche a permis de mettre en évidence un risque important (ERI de l'ordre de 10^{-2}) de développer un cancer de la peau suite aux expositions engendrées par les scénarios pris en compte. Il est à noter néanmoins, que les scénarios considérés sont dotés d'un certain nombre d'incertitudes, particulièrement en ce qui concerne les taux de pénétration via la barrière cutanée pris égaux à 100% dans le cadre de la première approche et à 20% dans la seconde. De plus, la transformation des VTR orales en VTR internes via la pondération par une biodisponibilité par défaut de 100% est source d'incertitudes. L'ensemble de ces approximations est à l'origine d'une maximisation du risque, elle même accrue par les scénarios considérant un contact cutané quotidien avec les produits pétroliers.

Pour conclure, cette étude souligne un besoin de générer davantage de données sur les dispersants en particulier sur les concentrations effectivement présentes dans les produits utilisés et sur les effets toxicologiques sur l'Homme. On notera en particulier l'absence de données sur les nonyl phénols considérés comme substance prioritaire du point de vue des effets reprotoxiques. Par ailleurs, il apparaît qu'il existe un manque important de données toxicologiques sur de nombreux composants du pétrole qui n'ont, à ce titre, pas été considérés dans la présente étude.

Il doit être souligné que lors des opérations de DeepWater, les primo-intervenants disposaient tous d'équipements de protection individuels. Il est important d'insister sur le port systématique de ces équipements, qui, rappelons le, sont la première ligne de défense contre les risques associés à l'exposition au pétrole brut ou aux dispersants pour les deux voies considérées.

Enfin, le but principal de cette étude était de hiérarchiser les polluants à mesurer en priorité lors des interventions d'urgence en cas de déversements de pétrole brut lourd en mer avec ou sans utilisation de dispersants. Compte tenu du fait que la mesure des concentrations en COV ainsi que celles des HAP dans l'air sont effectuées par groupe de composés, il n'y a pas de réel intérêt à établir une hiérarchisation au sein de ces groupes. Par ailleurs, lors de l'usage de dispersants, les concentrations dans l'air ainsi que dans le produit utilisé, en 2 butoxy-éthanol, propylène glycol et nonylphénol éthoxylate devront être réalisées. Ce sont en effet les trois composés d'intérêt

sanitaire. Les concentrations en nonylphénol éthoxylate ainsi mesurées pourront, si la publication prochaine d'une VTR est effective, permettre d'évaluer les effets reprotoxiques de ce composé.

Bibliographie

Articles et rapports

- Bisson M. et al, 2009. Point sur les valeurs toxicologiques de référence, INERIS.
- Blanchard O., 2000, Evaluation des expositions au produit pétrolier sur la zone de dépollution, Dossier ERIKA, Rapport 5, INERIS.
- Bonvallot N. et al, 2006. Identification d'une liste de substances toxiques pour la reproduction et le développement et proposition d'une méthode de hiérarchisation pour l'analyse des Valeurs Toxicologiques de Référence, ANSES.
- Boudet C., 2000, Evaluation du risque sanitaire de la marée noire consécutive au naufrage de l'ERIKA, Dossier ERIKA, Rapport 6, INERIS.
- Cicolella A., 2000, Evaluation des risques sanitaires et environnementaux résultant du naufrage de l'ERIKA et des opérations de nettoyage des côtes, Dossier ERIKA, Rapport de Synthèse, INERIS.
- Denton J., 2003, Air Toxics Hot Spots Program Risk Assessment Guidelines, The Air Toxics Hot Spots Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk Assessments, Office of Environmental Health Hazard Assessment, California Environmental Protection Agency.
- Dor F. et al, 2003, Evaluation du risque sanitaire résiduel pour les populations fréquentant les plages polluées par le fioul rejeté par l'ERIKA, après dépollution, Dossier ERIKA, INVS, INERIS.
- Edwards D.A et al., 1997, Development of Fraction Specific Reference Doses (RfDs) and Reference Concentrations (RfCs) for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), Volume 4, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series.
- Fafet A, Da Silva M. and Haeseler F., 2004, Analytical characterization and comparison of Prestige and 's fuel oil n°6, submitted to Interspill 2004.
- Francisco A. et al., 2010, Review on the effects of exposure to spilled oils on human health, Journal of applied toxicology, 2010; 30: 291–301.
- Gonzalez Flesca N. et al, 2000, Caractérisation des émissions de COV et de HAP par des résidus pétroliers prélevés sur la zone de dépollution, Dossier ERIKA, Rapport 4, INERIS.
- Gustafson J. et al., 1997, Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Considerations, Volume 4, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series.
- Guyomarc'h J. et al, 2001. The Erika oil spill : laboratory studies conducted to assist responders, CEDRE.

- Judson RS. et al, 2010. Analysis of Eight Oil Spill Dispersants Using Rapid, In Vitro Tests for Endocrine and Other Biological Activity, *Environ Sci Technol.* 44(15): 5979–5985.
- Julien D., 2000, Analyses des rejets de fuel récupérés sur la plage de la Baule le 15 février 2000, Dossier ERIKA, Rapport 1, INERIS.
- Knafla A. et al, 2011. Development and application of a skin cancer slope factor for exposures to benzo[a]pyrene in Soil, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 59; 101–110.
- Lafon D., 2000, Evaluation du danger toxicologique du fuel rejeté sur les côtes, Dossier ERIKA, Rapport 3, INERIS.
- Merlin FX. et al., 2005. Guide opérationnel « Traitement aux dispersants des nappes de pétrole en mer ; traitement par voie aérienne et par bateau », CEDRE.
- Pichard A. et al, 2003. Hydrocarbures aromatiques polycycliques, Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérogènes : Approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique - FET) et approche par mélanges, Evaluation de la relation dose-réponse pour des effets non cancérogènes : Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR), INERIS.
- Rollin C. et al, 2005. Hydrocarbures aromatique polycycliques, Guide méthodologique, INERIS.
- Roycroft JH et al, 2000. NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of 2 butoxyethanol in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies) (Report No. NTP TR 484).
- Tepper A. (éd.), 2010, Health Hazard Evaluation of Deepwater Horizon Response Workers, Report 1 to 9, National Institute for Occupational Safety and Health.
- US-EPA, 2006, Exposure Factors Handbook, Dermal Exposure Factors, Office of Research and Development National Center for Environmental Assessment, US-EPA.
- Wang Z. et al, 2003. Characteristics of Spilled Oils, Fuels, and Petroleum Products : 1. Composition and Properties of Selected Oils, US-EPA.
- Wang et al. Oil Spill Identification. *Journal of Chromatography a.* 843:369-411.

Supports électroniques

- **AMSA (Australian Marine Safety Authority):** Oil Spill Dispersants: Top 20 Frequently Asked Questions.
http://www.amsa.gov.au/marine_environment_protection/national_plan/general_information/dispersants_information/faq_oil_spills_dispersants.asp
- **CDC:** Dispersants Quick Facts for Coastal.
http://emergency.cdc.gov/gulfoilspill2010/2010gulfoilspill/dispersants_coastal_residents.asp
- **CDC:** Health Effects from Crude Oil and Oil Dispersant Exposure.
<http://www.cdc.gov/niosh/topics/oilspillresponse/protecting/#effects>
- **CEDRE:** Deepwater Horizon response at sea.
http://www.cedre.fr/en/spill/deepwater_horizon/response-atsea.php
- **European Civil Protection:** Secretary General of the Sea, Community Information System for cooperation in the area of accidental or intentional marine pollution: National Organisation (France).
http://ec.europa.eu/echo/civil_protection/civil/marin/cis/cis_index.htm
- **OSHA:** Oil Spill Cleanup Initiative Safety and Health Awareness for Oil Spill Cleanup Workers, OSHA, June 2010, v7.
http://www.osha.gov/Publications/Oil_Spill_Booklet_05.11_v4.pdf
- **Sciencecorps:** Gulf Oil Spill Health Hazards.
<http://www.sciencecorps.org/crudeoilhazards.htm#Disp>
- **US EPA:** Offshore air sampling for dispersant-related compounds.
<http://www.epa.gov/bpspill/dispersant-air-sampling.html>

Profils toxicologiques

- Fiche toxicologique « Nonylphénol - FT 249 » de l'INRS, édition 2006.
- Profil toxicologique « 2-butoxy-éthanol » de l'US-EPA, mars 2010.
- Profil toxicologique « 2-butoxy-éthanol » de l'ATSDR, août 1998.
- Profil toxicologique « 2-butoxy-éthanol » de l'Inchem, juin 1997.
- Fiche toxicologique « 2-butoxy-éthanol – FT76 » de l'INRS, édition 2005.
- Profil toxicologique « Propylène glycol » de l'ATSDR, septembre 1997.
- Profil toxicologique « Propylène glycol » de l'Inchem, janvier 2001.
- Fiche toxicologique « Propylène glycol – FT 226 » de l'INRS, édition 2010.
- Ensemble des fiches toxicologiques concernant les COV de l'INERIS, l'US-EPA et l'ATSDR.

Liste des annexes

Annexe 1

Concentrations des COV et des HAP d'intérêt sanitaire mesurées dans le cadre de la catastrophe DeepWaterp.84

Annexe 2

Fractions massiques et existence de VTR pour les différents COV du pétrole brut (issu du volume 3 du rapport TPHCWG).....p.94

Annexe 3

Classification de la cancérogénicité des HAP.....p.96

Annexe 4

Classification proposée par l'Union Européenne, le CIRC / IARC et l'US EPA pour le caractère cancérogène d'un composé.....p.98

Annexe 5

Synthèse des études des effets sur la santé d'un certain nombre de catastrophes pétrolièresp.99

Annexe 6

Liste des produits dispersants validés par le CEDRE pour un usage en mer contre les pollutions accidentelles par produits pétroliers p.101

Annexe 7

Synthèse des concentrations dans l'air en 2-butoxy-éthanol et propylène glycol mesurées par l'US-EPA dans le cadre des opérations d'application de dispersants lors de la catastrophe DeepWater p.102

Annexe 8

Synthèse des concentrations dans l'air en 2-butoxy-éthanol et propylène glycol mesurées dans le cadre des opérations de DeepWater et utilisées pour l'évaluation des risques..... p.103

Annexe 1 : Concentrations des COV et des HAP d'intérêt sanitaire mesurées dans le cadre de DeepWater.

Composé	The International Peace (pont, longue durée)	The International Peace (local fermé)	The International Peace (pont, longue durée)	The International Peace (local fermé)
n-Hexane (calculé)	1,58E-03	1,68E-02	9,87E-04	1,74E-02
Cyclohexane (calculé)	5,69E-04	6,05E-03	3,56E-04	6,26E-03
Benzène (µg/m3)	2,56	5,75	1,92	1,92
Benzene (calculé) (µg/m3)	1,73E-01	1,84	1,08E-01	1,90
Ethyl Benzène (µg/m3)	4,78	2,26E+01	2,08	2,17E+01
Éthylbenzène (calculé) (µg/m3)	9,95E-03	1,06E-01	6,22E-03	1,09E-01
Hydrocarbures Totaux (mg/m3)	8,00E-01	8,50	5,00E-01	8,80
Toluène (ppm)	5,90E-03	9,20E-02	9,80E-03	1,80E-01
Toluène (calculé) (ppm)	1,57E-03	2,44E-02	2,60E-03	4,78E-02
Xylène totaux (ppm)	5,20E-03	2,10E-02	2,20E-03	2,10E-02
m-Xylene (calculé)	1,09E-04	1,16E-03	6,83E-05	1,20E-03
Activités	Sans dispersant		Dispersant appliqué par avion	

Composé	Queen Bee opérateur A	Queen Bee opérateur B	Queen Bee opérateur D	Queen Bee opérateur E
n-Hexane (calculé)	2,96E-03	4,34E-03	5,13E-03	4,54E-03
Cyclohexane (calculé)	1,07E-03	1,57E-03	1,85E-03	1,64E-03
Benzène (µg/m3)	6,39	3,19	3,19	3,19
Benzene (calculé) (µg/m3)	3,25E-01	4,76E-01	5,63E-01	4,98E-01
Ethyl Benzène (µg/m3)	2,00E+01	1,69E+01	2,26E+01	1,65E+01
Éthylbenzène (calculé) (µg/m3)	1,87E-02	2,74E-02	3,23E-02	2,86E-02
Hydrocarbures Totaux (mg/m3)	1,50	2,20	2,60	2,30
Toluène (ppm)	1,00E-03	1,30E-03	1,50E-03	1,50E-03
Toluène (calculé) (ppm)	2,65E-04	3,45E-04	3,98E-04	3,98E-04
Xylène totaux (ppm)	2,60E-02	2,50E-02	3,10E-02	2,50E-02
m-Xylene (calculé)	2,05E-04	3,00E-04	3,55E-04	3,14E-04
Activités	Opérations d'écumage			

Composé	Queen Bee	Queen Bee opérateur A	Queen Bee opérateur B	Queen Bee opérateur C	Queen Bee opérateur D
n-Hexane (calculé)	8,88E-04	3,36E-03	3,55E-03	3,75E-03	3,75E-03
Cyclohexane (calculé)	3,20E-04	1,21E-03	1,28E-03	1,35E-03	1,35E-03
Benzène (µg/m3)	2,24	3,19	2,88	3,19	3,19
Benzene (calculé) (µg/m3)	9,74E-02	3,68E-01	3,90E-01	4,11E-01	4,11E-01
Ethyl Benzène (µg/m3)	2,17	1,69E+01	9,12	7,38	3,73E+01
Éthylbenzène (calculé) (µg/m3)	5,60E-03	2,11E-02	2,24E-02	2,36E-02	2,36E-02
Hydrocarbures Totaux (mg/m3)	4,50E-01	1,70	1,80	1,90	1,90
Toluène (ppm)	6,00E-04	1,20E-03	1,50E-03	1,00E-03	1,60E-03
Toluène (calculé) (ppm)	1,59E-04	3,18E-04	3,98E-04	2,65E-04	4,25E-04
Xylène totaux (ppm)	2,10E-03	2,30E-02	1,40E-02	1,00E-02	4,60E-02
m-Xylene (calculé)	6,14E-05	2,32E-04	2,46E-04	2,59E-04	2,59E-04
Activités	Opérations d'écumage				

Composé	The international Peace opérateur A	The international Peace opérateur B	The international Peace opérateur C	The international Peace (local fermé cabine)	The international Peace opérateur A	The international Peace opérateur B	The international Peace opérateur D	The international Peace opérateur E
n-Hexane (calculé)	2,37E-03	2,57E-03	8,09E-03	1,66E-02	1,86E-03	3,95E-03	3,16E-03	3,95E-03
Cyclohexane (calculé)	8,54E-04	9,25E-04	2,92E-03	5,98E-03	6,69E-04	1,42E-03	1,14E-03	1,42E-03
Benzène (µg/m3)	3,19	1,28E+01	2,88	3,19	3,19	3,19	3,19	3,19
Benzene (calculé) (µg/m3)	2,60E-01	2,81E-01	8,88E-01	1,82	2,03E-01	4,33E-01	3,46E-01	4,33E-01
Ethyl Benzène (µg/m3)	5,21	1,30E+01	3,21	1,04E+01	3,47	4,78	5,21	3,95
Éthylbenzène (calculé) (µg/m3)	1,49E-02	1,62E-02	5,10E-02	1,04E-01	1,17E-02	2,49E-02	1,99E-02	2,49E-02
Hydrocarbures Totaux (mg/m3)	1,20	1,30	4,10	8,40	9,40E-01	2,00	1,60	2,00
Toluène (ppm)	1,40E-03	3,00E-03	2,20E-03	9,90E-03	1,30E-03	5,00E-03	3,40E-03	4,60E-03
Toluène (calculé) (ppm)	3,72E-04	7,96E-04	5,84E-04	2,63E-03	3,45E-04	1,33E-03	9,02E-04	1,22E-03
Xylène totaux (ppm)	5,60E-03	6,00E-03	4,20E-03	1,50E-02	3,90E-03	5,90E-03	6,40E-03	5,40E-03
m-Xylene (calculé)	1,64E-04	1,77E-04	5,60E-04	1,15E-03	1,28E-04	2,73E-04	2,18E-04	2,73E-04
Activités	Application de dispersants							

Composé	Miss Brandy	Talibah II	The Pelican Opérateur B	The Pelican Opérateur C	The Pelican (cabine)
n-Hexane (calculé)	7,30E-04	2,76E-05	1,82E-04	1,18E-02	1,28E-02
Cyclohexane (calculé)	2,63E-04	9,96E-06	6,55E-05	4,27E-03	4,63E-03
Benzène (µg/m3)	3,19	6,39	6,39	8,63	9,90
Benzene (calculé) (µg/m3)	8,01E-02	3,03E-03	1,99E-02	1,30	1,41
Ethyl Benzène (µg/m3)	3,04	4,34	4,34	3,69E+01	4,12E+01
Éthylbenzène (calculé) (µg/m3)	4,60E-03	1,74E-04	1,14E-03	7,46E-02	8,08E-02
Hydrocarbures Totaux (mg/m3)	3,70E-01	1,40E-02	9,20E-02	6,00	6,50
Toluène (ppm)	8,00E-04	1,00E-03	1,00E-03	1,60E-02	1,70E-02
Toluène (calculé) (ppm)	2,12E-04	2,65E-04	2,65E-04	4,25E-03	4,51E-03
Xylène totaux (ppm)	1,40E-03	2,00E-03	2,00E-03	3,50E-02	3,90E-02
m-Xylene (calculé)	5,05E-05	1,91E-06	1,26E-05	8,19E-04	8,87E-04
Activités	Booming operations				

Composé	The North Star (cabine)	The North Star (extérieur)	Saint Martin opérateur B	Saint Martin (cabine)	Saint Martin (Pont)	Miss Carmen (pont arrière)
n-Hexane (calculé)	1,22E-03	2,37E-04	1,16E-03	1,68E-03	5,92E-04	1,70E-05
Cyclohexane (calculé)	4,41E-04	8,54E-05	4,20E-04	6,05E-04	2,13E-04	6,12E-06
Benzène (µg/m3)	6,39	6,39	6,39	6,39	6,39	3,19
Benzene (calculé) (µg/m3)	1,34E-01	2,60E-02	1,28E-01	1,84E-01	6,49E-02	1,86E-03
Ethyl Benzène (µg/m3)	4,34	4,34	4,34	4,78	4,34	3,04
Éthylbenzène (calculé) (µg/m3)	7,71E-03	1,49E-03	7,34E-03	1,06E-02	3,73E-03	1,07E-04
Hydrocarbures Totaux (mg/m3)	6,20E-01	1,20E-01	5,90E-01	8,50E-01	3,00E-01	8,60E-03
Toluène (ppm)	2,90E-03	1,00E-03	4,40E-03	5,70E-03	2,20E-03	8,00E-04
Toluène (calculé) (ppm)	7,70E-04	2,65E-04	1,17E-03	1,51E-03	5,84E-04	2,12E-04
Xylène totaux (ppm)	2,80E-03	2,00E-03	3,50E-03	4,20E-03	3,20E-03	1,00E-03
m-Xylene (calculé)	8,46E-05	1,64E-05	8,05E-05	1,16E-04	4,10E-05	1,17E-06
Activités	Booming operations					

Composé	DDII opérateur A	DDII opérateur B	DDII opérateur C	DDII opérateur D
n-Hexane (calculé)	1,30E-03	2,17E-03	9,87E-04	2,17E-03
Cyclohexane (calculé)	4,70E-04	7,83E-04	3,56E-04	7,83E-04
Benzène (µg/m3)	3,19	3,19	3,19	3,19
Benzene (calculé) (µg/m3)	1,43E-01	2,38E-01	1,08E-01	2,38E-01
Ethyl Benzène (µg/m3)	4,34	3,91	4,34	3,91
Éthylbenzène (calculé) (µg/m3)	8,21E-03	1,37E-02	6,22E-03	1,37E-02
Hydrocarbures Totaux (mg/m3)	6,60E-01	1,10	5,00E-01	1,10
Toluène (ppm)	1,00E-03	1,00E-03	1,00E-03	1,00E-03
Toluène (calculé) (ppm)	2,65E-04	2,65E-04	2,65E-04	2,65E-04
Xylène totaux (ppm)	3,10E-03	2,00E-03	2,60E-03	2,00E-03
m-Xylene (calculé)	9,01E-05	1,50E-04	6,83E-05	1,50E-04
Activités	Source			

Composé	DDII	Discoverer Enterprise opérateur A	Discoverer Enterprise opérateur B	Discoverer Enterprise opérateur C	Discoverer Enterprise opérateur D	Discoverer Enterprise opérateur E
n-Hexane (calculé)	1,84E-02	4,93E-04	8,29E-04	5,92E-04	2,37E-04	1,58E-04
Cyclohexane (calculé)	6,62E-03	1,78E-04	2,99E-04	2,13E-04	8,54E-05	5,69E-05
Benzène (µg/m3)	9,58	6,39	6,39	6,39	6,39	6,39
Benzene (calculé) (µg/m3)	2,01	5,41E-02	9,09E-02	6,49E-02	2,60E-02	1,73E-02
Ethyl Benzène (µg/m3)	8,68	8,68	4,34	4,34	4,34	8,68
Éthylbenzène (calculé) (µg/m3)	1,16E-01	3,11E-03	5,22E-03	3,73E-03	1,49E-03	9,95E-04
Hydrocarbures Totaux (mg/m3)	9,30	2,50E-01	4,20E-01	3,00E-01	1,20E-01	8,00E-02
Toluène (ppm)	1,20E-03	2,00E-03	2,60E-03	1,00E-03	2,00E-03	2,00E-03
Toluène (calculé) (ppm)	3,18E-04	5,31E-04	6,90E-04	2,65E-04	5,31E-04	5,31E-04
Xylène totaux (ppm)	4,00E-03	3,00E-03	3,00E-03	1,00E-03	3,00E-03	3,00E-03
m-Xylene (calculé)	1,27E-03	3,41E-05	5,73E-05	4,10E-05	1,64E-05	1,09E-05
Activités	Source					

International Peace	Opérateur (dispersion par avion et bateau)	Opérateur 1	Opérateur 2	Sous traitant 1, (échantillonnage d'eau)	Sous traitant 2, (échantillonnage d'eau)	Coordinateur opérations	Air ambiant pont (sans application de dispersant)	Air ambiant cabine (sans application de dispersant)	Air ambiant pont (dispersion par avion et bateau)	Air ambiant cabine (dispersion par avion et bateau)	Air ambiant intérieur cabine	Air ambiant opérations diverses de préparations et d'application de dispersants
Naphtalène (mg/m3)	1,05E-02	3,67E-03	3,15E-03	2,62E-03	3,67E-03	1,05E-02	1,57E-02	2,73E-02	1,62E-01	2,04E-02	3,15E-03	8,39E-04
Naphtalène (mg/m3)						3,67E-03	2,62E-03		1,57E-02			6,81E-04
Naphtalène (mg/m3)												1,05E-03
Naphtalène (mg/m3)												1,05E-02
Naphtalène (mg/m3)												9,44E-04
Naphtalène (mg/m3)												2,15E-03
Activités	Utilisation de dispersants											

Warrior	Opérateur sans application de dispersant	Opérateur (dispersion par avion et bateau)	Air ambiant (opérations diverses de préparations et d'application de dispersants)	Air ambiant pont (dispersion par bateau et avion)
Naphtalène (mg/m3)	1,05E-02	4,72E-03	1,21E-03	7,34E-04
Naphtalène (mg/m3)			1,57E-03	
Naphtalène (mg/m3)			9,44E-04	
Activités	Utilisation de dispersants			

Queen Bee	Opérateur 1	Opérateur 1. Enlèvement de l'écumoir	Opérateur 2	Opérateur 3	Opérateur 4	Opérateur 5	Prélèvement d'air ambiant. Console de l'écumoir	Ouverture de la trappe de la cuve contenant le pétrole récupéré	Intérieur cabine	Extérieur cabine
Naphtalène (mg/m3)	9,44E-03	1,57E-02	4,35E-03	4,19E-03	5,24E-03	1,05E-02	2,10E-03	3,15E-01	5,24E-03	4,56E-03
Naphtalène (mg/m3)	7,86E-03		4,19E-03		1,10E-02		2,10E-03			2,62E-03
Naphtalène (mg/m3)	4,72E-03						8,39E-03			
Naphtalène (mg/m3)							3,67E-03			
Naphtalène (mg/m3)							8,91E-03			
Naphtalène (mg/m3)							5,24E-03			
Activités	Opérations d'écumage									

	Miss Brandy	Talibah II		Pelican		North Star		St. Martin	Miss Carmen	
	Pont air ambiant	Pont air ambiant	Opérateur	Cabine air ambiant	Intérieur cabine air ambiant	Extérieur air ambiant	Opérateur	Sur pont air ambiant	Intérieur cabine air ambiant	Pont air ambiant
Naphtalène (mg/m3)	1,78E-02	4,72E-03	4,72E-03	6,29E-02	4,72E-03	4,72E-03	4,72E-03	4,72E-03	1,10E-02	3,15E-03
Naphtalène (mg/m3)	1,73E-02	4,72E-03	6,81E-02					5,24E-03		
Naphtalène (mg/m3)			6,29E-02							
Activités	Booming operations									

Discoverer Enterprise (mg/m ³)	Opérateur 1	Electricien	Opérateur 2	Opérateur combustion gaz	Opérateur 3
Acenaphthene	9,00E-05	7,00E-05	7,00E-05	7,00E-05	6,00E-05
Acenaphthylene	8,00E-05	6,00E-05	8,50E-05	8,30E-05	5,80E-05
Anthracene	9,00E-05	7,00E-05	7,00E-05	7,00E-05	6,00E-05
Benzo(a)anthracene	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04
Benzo(a)pyrene	3,00E-04	2,00E-04	2,00E-04	2,00E-04	2,00E-04
Benzo(b)fluoranthene	9,00E-05	7,00E-05	7,00E-05	7,00E-05	6,00E-05
Benzo(g,h,i)perylene	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04
Benzo(k)fluoranthene	9,00E-05	8,00E-05	8,00E-05	8,00E-05	7,00E-05
Chrysene	1,00E-04	4,10E-04	9,00E-05	9,00E-05	8,00E-05
Dibenzo(a,h)anthracene	9,00E-05	8,00E-05	8,00E-05	8,00E-05	7,00E-05
Fluoranthracene	1,00E-04	9,00E-05	8,50E-05	8,00E-05	8,00E-05
Fluorene	1,90E-04	1,80E-04	1,60E-04	2,70E-04	2,00E-04
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04
Naphthalene	1,36E-03	1,36E-03	2,04E-03	5,77E-01	1,47E-03
Phenanthrene	1,20E-02	7,10E-03	5,50E-03	2,50E-03	5,90E-03
Pyrene	4,10E-03	1,60E-03	9,20E-04	5,00E-04	8,40E-04
Total PAHs	2,00E-02	1,40E-02	1,40E-02	4,80E-03	1,20E-02
Activités	Opérations de transfert du pétrole brut, collecte et stockage du pétrole brut, séparation du gaz et du pétrole, combustion du gaz				

DD II (mg/m3)	Assistant foreur	Opérateur 1	Opérateur 2	Opérateur 3	Opérateur 4
Acenaphthene	1,50E-04	1,00E-04	1,00E-04	6,00E-05	1,00E-04
Acenaphthylene	1,40E-04	9,00E-05	1,00E-04	1,40E-04	1,00E-04
Anthracene	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	6,00E-05	1,00E-04
Benzo(a)anthracene	2,00E-04	2,00E-04	2,00E-04	9,00E-05	2,00E-04
Benzo(a)pyrene	3,00E-04	3,00E-04	3,00E-04	2,00E-04	3,00E-04
Benzo(b)fluoranthene	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	6,00E-05	1,00E-04
Benzo(g,h,i)perylene	2,00E-04	2,00E-04	2,00E-04	1,00E-04	2,00E-04
Benzo(k)fluoranthene	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	7,00E-05	1,00E-04
Chrysene	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	9,00E-05	1,00E-04
Dibenzo(a,h)anthracene	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	7,00E-05	1,00E-04
Fluoranthracene	1,30E-04	1,00E-04	1,40E-04	7,00E-05	1,00E-04
Fluorene	1,90E-04	3,90E-04	1,70E-04	2,70E-04	1,00E-04
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	2,00E-04	2,00E-04	2,00E-04	1,00E-04	2,00E-04
Naphthalene	1,10E-03	5,77E-04	7,34E-04	6,81E-04	4,93E-04
Phenanthrene	4,10E-03	7,40E-03	4,30E-03	3,70E-03	4,20E-03
Pyrene	6,90E-04	8,40E-04	1,00E-03	5,30E-04	4,60E-04
Total PAHs	8,80E-03	8,30E-03	9,60E-03	8,10E-03	7,40E-03
Activités	Opérations de forage au niveau de la plateforme				

Annexe 2 : Fractions massiques et existence de VTR pour les différents COV du pétrole brut (issu du volume 3 du rapport TPHCWG).

Composé	Nombre d'atomes de carbone	Equivalent Carbone	Fraction massique min	Fraction massique max	Existence VTR inhalation (FURET OX)
n-Hexane	6		0,00700	0,01800	OUI
n-Heptane	7		0,008	0,023	NON
n-Octane	8		0,009	0,019	NON
n-Nonane	9		0,006	0,019	NON
n-Decane	10		0,018	0,018	NON
n-Undecane	11		0,017	0,017	NON
n-Dodecane	12		0,017	0,017	NON
2,2-Dimethylbutane	6	5,37	0,0004	0,0004	NON
2,3-Dimethylbutane	6	5,68	0,0004	0,0014	NON
2-Methylpentane	6	5,72	0,003	0,004	NON
3-Methylpentane	6	5,85	0,003	0,004	NON
3-Ethylpentane	7		0,0005	0,0005	NON
2,4-Dimethylpentane	7	6,31	0,0005	0,0005	NON
2,3-Dimethylpentane	7	6,69	0,001	0,006	NON
2,2,4-Trimethylpentane	8	6,89	0,00004	0,00004	NON
2,3,3-Trimethylpentane	8	7,58	0,00006	0,00006	NON
2,3,4-Trimethylpentane	8	7,55	0,00005	0,00005	NON
2-Methyl-3-ethylpentane	8	7,66	0,0004	0,0004	NON
2-Methylhexane	7	6,68	0,007	0,007	NON
3-Methylhexane	7	6,76	0,0019	0,005	NON
2,2-Dimethylhexane	8	7,25	0,0001	0,001	NON
2,3-Dimethylhexane	8	7,65	0,0006	0,0016	NON
2,4-Dimethylhexane	8	7,38	0,0006	0,0006	NON
2,5-Dimethylhexane	8	7,36	0,0006	0,0006	NON
3,3-Dimethylhexane	8	7,45	0,0003	0,0003	NON
2,3-Dimethylheptane	9	8,64	0,0005	0,0005	NON
2,6-Dimethylheptane	9	8,47	0,0005	0,0025	NON
2-Methyloctane	9		0,004	0,004	NON
3-Methyloctane	9	8,78	0,001	0,004	NON
4-Methyloctane	9	8,71	0,001	0,001	NON
Cyclopentane	5	5,66	0,0005	0,0005	NON
Methylcyclopentane	6	6,27	0,003	0,009	NON
1,1-Dimethylcyclopentane	7	6,72	0,0006	0,002	NON
1-trans-2-Dimethylcyclopentane	7	6,87	0,0015	0,005	NON
1-cis-3-Dimethylcyclopentane	7	6,82	0,002	0,002	NON
1-trans-3-Dimethylcyclopentane	7	6,85	0,002	0,009	NON

1,1,2-Trimethylcyclopentane	8	7,67	0,0006	0,0006	NON
1,1,3-Trimethylcyclopentane	8	7,25	0,003	0,003	NON
1-trans-2-cis-3-Trimethylcyclopentane	8	7,51	0,003	0,004	NON
1-trans-2-cis-4-Trimethylcyclopentane	8		0,002	0,002	NON
1-trans-2-Dimethylcyclohexane	8	7,94	0,003	0,003	NON
Ethylcyclohexane	8	8,38	0,002	0,002	NON
Cyclohexane	6	6,59	0,007	0,007	OUI
1-trans-2-trans-4-Trimethylcyclohexane	9		0,002	0,002	NON
Benzene	6	6,5	0,0004	0,004	OUI
Toluene	7	7,58	0,0009	0,025	OUI
Ethylbenzene	8	8,5	0,0009	0,0031	OUI
o-Xylene	8	8,81	0,0003	0,0068	NON
m-Xylene	8	8,6	0,0008	0,02	OUI
p-Xylene	8	8,61	0,0009	0,0068	NON
1-Methyl-4-ethylbenzene	9	9,57	0,0003	0,0013	NON
1-Methyl-2-ethylbenzene	9	9,71	0,0001	0,0009	NON
1-Methyl-3-ethylbenzene	9	9,55	0,0004	0,004	NON
1,2,3-Trimethylbenzene	9	10,06	0,001	0,001	NON
1,2,4-Trimethylbenzene	9	9,84	0,0013	0,0069	NON
1,3,5-Trimethylbenzene	9	9,62	0,0005	0,0018	NON
1,2,3,4-Tetramethylbenzene	10	11,57	0,002	0,002	NON
Biphenyl	12	14,26	0,00006	0,0004	NON
Indan	9	10,27	0,0007	0,0007	NON

Annexe 3 : Classification de la cancérogénicité des HAP.

Substances	UE	IARC	US-EPA
Acridine orange	nc	3	
5-aminoacenaphtène	nd	3	
2-aminoanthraquinone	nc	3	
Acenaphtène*	nc		
Acenaphtylène*	nc		D
Anthanthrène	nc	3	
Anthracène*	nc	3	D
Benz[a]acridine	nc	3	
Benz[c]acridine	nc	3	
Benz [a] anthracène*	2	2A	B2
Benzo [b] fluoranthène*	2	2B	B2
Benzo [j] fluoranthène	2	2B	B2
Benzo [g, h, i] fluoranthène	nc	3	D
Benzo [k] fluoranthène*	2	2B	B2
Benzo [a] fluorène	nc	3	
Benzo [b] fluorène	nc	3	
Benzo [ghi] perylène*	nc	3	D
Benzo [c] phénanthrène	nc	3	
Benzo [a] pyrène*	2	2A	B2
Benzo [e] pyrène	2	3	C
Carbazole	nc	3	
Chrysène*	2	3	B2
Coronène	nc	3	
Cyclopenta [cd] pyrène	nd	3	B2
Dibenz[a,h]acridine	nd	2B	
Dibenz[a,j]acridine	nd	2B	
7H-Dibenzo[c,g]carbazole	nc	2B	
Dibenz [a, c] anthracène	nc	3	
Dibenz [a, j] anthracène	nc	3	
Dibenz [a, h] anthracène	2		B2
Dibenzo [a, e] pyrène	nc	2B	B2
Dibenzo [a, h] pyrène	nc	2B	B2
Dibenzo [a, i] pyrène	nc	2B	B2
Dibenzo [a, l] pyrène	nc	2B	B2
Dibenzo [e, l] pyrène			D
Dibenzo [a, e] fluoranthène	nd	3	B2
Dibenzo [a, h] fluoranthène*			B2
Dibenzo [a, i] fluoranthène			B2
Dibenzo [a, l] fluoranthène			B2

Dibenzo [h,r,s,tl] pentaphène			3
3,7-dinitrofluoroanthène			3
3,9-dinitrofluoroanthène			3
1,3-dinitropyrene			3
Fluoranthène*	nc	3	D
Fluorène*	nc	3	D
Indeno [1, 2, 3-cd] pyrene*	nc	2B	B2
1 - Methylchrysène	nc	3	
2 - Methylchrysène	nd	3	
3 - Methylchrysène	nd	3	
4 - Methylchrysène	nd	3	
5 - Methylchrysène	nd	2B	
6 - Methylchrysène	nc	3	
2-Methylfluoranthène	nd	3	
1-Méthylphénanthrène	nc	3	
1 - Méthophénanthrène	nc		
Naphtalène*	nc	2B	C
1,5-Naphtalènediamine	3	3	
5-Nitroacénaphène	2	2B	
9-Nitroacénaphène		3	
9-Nitroanthracène	nc	3	
7-Nitrobenz[a]anthracène	nd	3	
6-Nitrobenz[a]pyrène	nd	3	
3-Nitrofluoranthène	nd	3	
1-Nitronaphtalène	nc	3	
2-Nitronaphtalène	2	3	
3-Nitropérylène	nd	3	
1-Nitropyrene	nc	2B	
2-Nitropyrene	nd	3	
1,6-Dinitropyrene	nd	2B	
1,8-Dinitropyrene	nd	2B	
6-Nitrochrysène	nd	2B	
2-Nitrofluorène	nc	2B	
Pérylène	nc	3	
Phénanthrène*	nc	3	D
N-Penyl-2-naphthylamine	3	3	
Pyrene*	nc	3	D
Triphenylène	nc	3	
nc : non cancérogène			
nd : non déterminé			
* : HAP de liste prioritaire de l'US-EPA			

Annexe 4 : Classification proposée par l'Union Européenne, le CIRC / IARC et l'US EPA pour le caractère cancérigène d'un composé.

- Classification du Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC ou IARC) :

Groupe 1: Cancérigène pour l'homme.

Groupe 2A: Probablement cancérigène pour l'homme.

Groupe 2B: Cancérigène possible pour l'homme.

Groupe 3: ne peut pas être classé quant à sa cancérigénicité pour l'homme.

Groupe 4: probablement pas cancérigène pour l'homme.

- Classification de l'union européenne :

Catégorie 1 : Substances que l'on sait être cancérigène pour l'homme.

Catégorie 2 : Substances devant être assimilées à des substances cancérigènes pour l'homme.

Catégorie 3 : Substances préoccupantes pour l'homme en raison d'effets cancérigènes possibles.

- Classification de l'US-EPA :

Classe A : substance cancérigène pour l'homme.

Classe B1 : substance probablement cancérigène pour l'homme. Des données limitées chez l'homme sont disponibles.

Classe B2 : substance probablement cancérigène pour l'homme. Il existe des preuves suffisantes chez l'animal et des preuves non adéquates ou pas de preuve chez l'homme.

Classe C : cancérigène possible pour l'homme.

Classe D : substance non classifiable quant à sa cancérigénicité pour l'homme.

Classe E : substance pour laquelle il existe des preuves de non cancérigénicité pour l'homme.

Annexe 5 : Synthèse des études des effets sur la santé d'un certain nombre de catastrophes pétrolières.

Evènements	Type de pétrole	Effets sur la santé	Auteurs
Exxon Valdez (Alaska, 1989)	Pétrole Brut	Symptômes rapportés par les travailleurs (1811) : entorses et foulures (506), symptômes respiratoires (264), lacérations, coupures (150), contusions (144).	Gorman et al, 1991
		Symptômes dépressifs des habitants. Perturbations sociales.	Palinkas et al, 1992 and 2004
MV Braer (Scotland, 1993)	Pétrole Brut	Les résidents touchés par le déversement de pétrole et indirectement exposés ont été comparés à des habitants d'une communauté éloignée de 95 km. Les habitants touchés par le déversement avaient beaucoup plus de maux de tête, d'irritation de la gorge et des yeux. Le premier jour après le déversement fût la journée où le plus grand nombre de symptômes ont été rapportés la plus fréquente de l'apparition des symptômes. 97% de ces symptômes ont disparus dans les 7 jours. Six mois plus tard, il est à noter que les résidents qui ont été exposés déclarent davantage que la population témoin que leur santé est mauvaise ou s'est détériorée.	Campbell et al, 1993; Campbell et al, 1994
Sea Empress (Wales, 1996)	Pétrole Brut	Les résidents dans les zones exposées présentent des taux plus élevés de symptômes physiques et psychologiques que les zones de contrôle.	Lyons et al, 1999
Nakhodka (Japan, 1997)	Pétrole catégorie C	Les résidents présentaient des douleurs du bas du dos, des douleurs dans les jambes, des maux de tête, et des symptômes des yeux et de la gorge, malgré de faibles niveaux d'exposition mesurés.	Morita et al, 1999
Erika (France, 1999)	Fuel lourd	Maux de tête mal de dos (439), (317), irritation de la peau (230), irritation des yeux (126), difficulté à respirer (98), des nausées et des vomissements (91). Nombre de travailleurs interrogés (1465).	Schvoerer et al, 2000
Prestige (Spain, 2002)	Fuel lourd	Les travailleurs avaient des maux de tête, les yeux qui piquent, des nausées, des vomissements, des étourdissements, des maux de gorge et des symptômes respiratoires. Les facteurs de risque pour les symptômes étaient suivants : les périodes de travail de plus de 20 jours dans les zones fortement polluées, effectuant plusieurs activités, et ayant été en contact avec le pétrole (contact cutané). Il est avéré que le fait d'avoir reçu des informations de prévention avant de commencer une activité de nettoyage a été un facteur de protection.	Suarez et al, 2005
		L'exposition au travers des activités de nettoyage a entraîné une augmentation des dommages génotoxiques.	Perez-Cadahia et al, 2006

		Des travailleurs (7000) avaient des taux significativement plus élevé de symptômes des voies respiratoires hautes et basses avec une augmentation liée à la dose en fonction du nombre de jours, et du nombre d'heures travaillées par jour.	Zock et al, 20077
Tasman Spirit (Pakistan, 2003)	Brut	Une baisse accrue de la fonction pulmonaire a été mesurée chez les travailleurs (agents de décontamination). La baisse était d'autant plus élevé que le temps de travail a été long. Un an plus tard, la fonction pulmonaire des travailleurs est revenue à la normale	Meo et al, 2008 Meo et al, 2009
Heibei Spirit (South Korea, 2007)	Brut	Les travailleurs avaient des niveaux élevés de métabolites de COV dans les urines. Les résidents habitants dans des zones avec de fortes ou de moyennes présences de produits pétroliers avaient plus d'anxiété et de dépression. Les travailleurs et résidents présentaient des symptômes de type maux de tête, nausées, étourdissements, maux de gorge, toux, éruption cutanée, et irritation des yeux.	Lee et al, 2010 Lee et al, 2010

Annexe 6 : Liste des produits dispersants validés par le CEDRE pour un usage en mer contre les pollutions accidentelles par des produits pétroliers.

Produit	Société
BIO REICO R 93	REICO
COREXIT 9500	NALCO COMPANY
DASIC SLICKGONE NS	DASIC INTERNATIONAL Ltd
DISPEREP 12	REP INTERNATIONAL
DISPER M	ZEP INDUSTRIES
DISPOIL	RHONE CHIMIE INDUSTRIE
DISPOLENE 36S	Ste SEPPIC/AIR LIQUIDE Division Industrie
EMULGAL C-100	AMGAL CHEMICAL PRODUCTS 1989 Ltd
FINASOL OSR 51	TOTAL FLUIDES
FINASOL OSR 52	
FINASOL OSR 61	
FINASOL OSR 62	
INIPOL IP 80	CECA DTAI/DAPG Technical, Marketing & Development Service, Manager
INIPOL IP 90	
INIPOL IPC	
OD 4000 (PE 998)	INNOSPEC Ltd Innospec Manufacturing Park INNOSPEC Ltd Regional Sales & Marketing Management
SUPERDISPERSANT-25	OIL SLICK DISPERSANTS Limited
NEUTRALEX C	SOCIETE INDUSTRIELLE DE DIFFUSION
NU CRU	GOLD CREW PRODUCT AND SERVICES Division of ARA CHEM, Inc.
OCEANIA 1000	HENKEL TECHNOLOGIES Division TIG
RADIAGREEN OSD	OLEON N.V.
O.S.D-2B	C.A.M.I.

Annexe 7 : Synthèse des concentrations dans l'air en 2-butoxy-éthanol et propylène glycol mesurées par l'US-EPA dans le cadre des opérations d'application de dispersant lors de DeepWater.

EPA Offshore Air Sampling for Dispersants May 17 - May 22, 2010										
SAMPLE NUMBER	LOCATION	DATE	CAS NUMBER	SUBSTANCE	RESULT	UNIT	REPORTING LIMIT	REPORTING LIMIT UNITS	LATITUDE	LONGITUDE
ERTDW-00013	Warrior	5/17/2010	57-55-6	Propylene Glycol	0.33	mg/m3	0.33	mg/m3	28.839833	-88.504611
ERTDW-00014	Warrior	5/17/2010	57-55-7	Propylene Glycol	0.33	mg/m3	0.33	mg/m3	28.839833	-88.504611
ERTDW-00037	Intl Peace-003	5/21/2010	111-76-2	2-Butoxyethanol	0.43	mg/m3	0.43	mg/m3	28.94748	-88.50067
ERTDW-00030	Intl Peace	5/20/2010	111-76-3	2-Butoxyethanol	0.43	mg/m3	0.43	mg/m3	29.07104	-88.17015
ERTDW-00061	Fish Camp	5/22/2010	111-76-4	2-Butoxyethanol	0.43	mg/m3	0.43	mg/m3	29.016697	-89.17146
ERTDW-00011	Warrior	5/17/2010	111-76-5	2-Butoxyethanol	0.4095	mg/m3	0.4095	mg/m3	28.839833	-88.504611
ERTDW-00056	Warrior-004	5/22/2010	111-76-6	2-Butoxyethanol	0.43	mg/m3	0.43	mg/m3	28.88161	-88.79836
ERTDW-00049	Warrior-002	5/22/2010	111-76-7	2-Butoxyethanol	0.43	mg/m3	0.43	mg/m3	28.9973	-88.76077
ERTDW-00048	Warrior-002	5/22/2010	111-76-8	2-Butoxyethanol	0.43	mg/m3	0.43	mg/m3	28.9973	-88.76077
ERTDW-00038	Intl Peace-003	5/21/2010	111-76-9	2-Butoxyethanol	0.43	mg/m3	0.43	mg/m3	28.94748	-88.50067
ERTDW-00012	Warrior	5/17/2010	111-76-10	2-Butoxyethanol	0.43	mg/m3	0.43	mg/m3	28.839833	-88.504611
ERTDW-00050	Warrior-002	5/22/2010	57-55-6	Propylene Glycol	0.33	mg/m3	0.33	mg/m3	28.9973	-88.76077
ERTDW-00031	Intl Peace	5/20/2010	57-55-7	Propylene Glycol	0.53	mg/m3	0.33	mg/m3	29.07104	-88.17015
ERTDW-00040	Intl Peace-003	5/21/2010	57-55-8	Propylene Glycol	0.33	mg/m3	0.33	mg/m3	28.94748	-88.50067
ERTDW-00051	Warrior-002	5/22/2010	57-55-9	Propylene Glycol	0.33	mg/m3	0.33	mg/m3	28.9973	-88.76077
ERTDW-00057	Warrior-004	5/22/2010	57-55-10	Propylene Glycol	0.33	mg/m3	0.33	mg/m3	28.88161	-88.79836
ERTDW-00062	Fish Camp	5/22/2010	57-55-11	Propylene Glycol	0.33	mg/m3	0.33	mg/m3	29.016697	-89.17146
ERTDW-00039	Intl Peace-003	5/21/2010	57-55-12	Propylene Glycol	0.33	mg/m3	0.33	mg/m3	28.94748	-88.50067

Annexe 8 : Synthèse des concentrations dans l'air en 2-butoxy-éthanol et propylène glycol mesurées dans le cadre des opérations de DeepWater et utilisées pour l'évaluation des risques.

	Pont air ambiant sans application de dispersant	Préparation des dispersants sans application	Application de dispersant par le navire et par avion	Pont air ambiant avec application de dispersant par le navire et par avion	Application de dispersant par opérateur sur navire	Intérieur cabine	Contractant (échantillonnage)	Pont et parties attendant
International Peace								
Propylene glycol (mg/m3)	0,099	0,17	0,17	0,019	0,047	0,017	0,011	
Propylene glycol (mg/m3)					0,078			
2-Butoxyethanol (ppm)		0,0043		0,0079	0,0031			
2-Butoxyethanol (ppm)		0,003		0,0023	0,0049			
2-Butoxyethanol (ppm)					0,0033			
Warrior								
2-Butoxyethanol (ppm)				0,0004				
DDII (plateforme)								
2-Butoxyethanol (ppm)								0,065
2-Butoxyethanol (ppm)								0,28
2-Butoxyethanol (ppm)								0,082
2-Butoxyethanol (ppm)								0,029
2-Butoxyethanol (ppm)								0,3
2-Butoxyethanol (ppm)								0,0062
Discovery enterprise								
2-Butoxyethanol (ppm)								0,032
2-Butoxyethanol (ppm)								0,0026